(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2024 年 5 月 16 日 (16.05.2024)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2024/099074 A1

(51) 国际专利分类号:
G01N 30/46 (2006.01) *G01N 30/88* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/126444

(22) 国际申请日: 2023 年 10 月 25 日 (25.10.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202211390026.2 2022年11月8日 (08.11.2022) CN

(71) 申请人: 中国石油天然气股份有限公司 (**PETROCHINA COMPANY LIMITED**) [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。

(72) 发明人: 史得军 (**SHI, Dejun**); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 陈菲 (**CHEN, Fei**); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 霍明辰 (**HUO, Mingchen**); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 王春燕 (**WANG, Chunyan**); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 何京 (**HE, Jing**); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 崔晨曦 (**CUI, Chenxi**); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 杨晓彦 (**YANG, Xiaoyan**); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 赫丽娜 (**HE, Lina**); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 喻昊 (**YU, Hao**); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。

(74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司 (**BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.**); 中国北京市西城区金融街 35 号国际企业大厦 A 座 16 层, Beijing 100033 (CN)。

(54) **Title:** METHOD FOR ANALYZING NAPHTHALENE COMPOUNDS IN FRACTION BY USING MULTI-DIMENSIONAL GAS CHROMATOGRAPHY SYSTEM

(54) 发明名称: 利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法

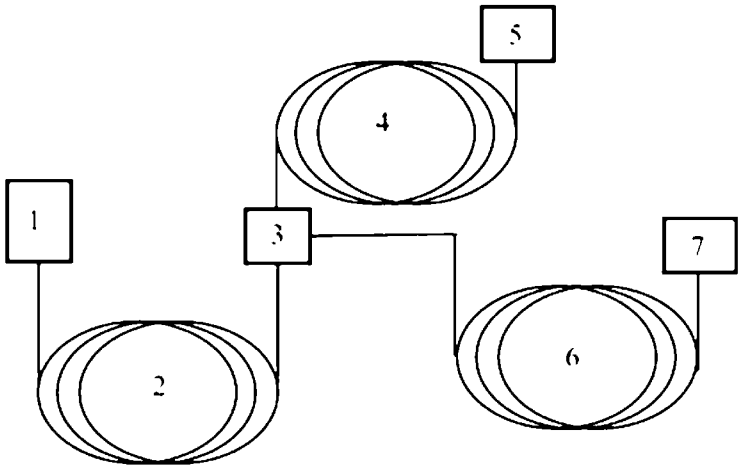

图 1

(57) **Abstract:** A method for analyzing naphthalene compounds in a fraction by using a multi-dimensional gas chromatography system, the method comprising: introducing a sample to be detected into a first chromatographic column via a sample inlet of the multi-dimensional gas chromatography system, and separating out naphthalene compounds and other hydrocarbon compounds; under the control of a central cutting assembly, bringing the naphthalene compounds into a second chromatographic column and then into a first detector for analysis, so as to obtain a detection spectrum of the sample; and subjecting the naphthalene compounds in the sample to qualitative analysis and quantitative analysis. The method of the present invention can simultaneously obtain the monomer contents of 15 naphthalene compounds in a fraction by means of one direct sample introduction, and is especially capable of separating dimethyl naphthalene compounds from same. The method is simple, reliable and highly repeatable.

WO 2024/099074 A1

[见续页]

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，包括：使待测样品经所述多维气相色谱系统分的进样口进入第一色谱柱，分离出萘类化合物和其他烃类化合物；在中心切割组件控制下，所述萘类化合物进入第二色谱柱，然后进入第一检测器进行分析，得到样品检测图谱；对样品中萘类化合物进行定性分析与定量分析。本发明的方法一次直接进样可以同时得到馏分中15种萘类化合物单体含量，尤其能够分离二甲基萘类化合物，方法简单、可靠，重复性高。

利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法

技术领域

本发明涉及石油馏分检测技术领域，具体涉及一种利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法。

背景技术

随着市场对油品的需求结构发生了巨大变化：汽油、航煤需求增加，柴油需求量回落，石脑油呈供不应求的局面。目前柴油过剩将成为常态，如何将过剩柴油加工成化工原料或是高附加值的动力燃料成为炼厂提高经济效益的重要挑战。160-400 ℃的馏分、尤其是催化柴油芳烃含量较高，具有作为化工原料的潜力。

目前已有报道将催化柴油中富含的多环芳烃转化成轻芳烃，从而降低柴汽比及增产苯、甲苯、二甲苯等基础化工原料工艺路线[崔宝静.催化柴油转化生产轻芳烃技术研究进展[J].当代化工,2021,50(08):1962-1966.]。此外，随着高级芳香聚合材料的迅速发展，新型聚合材料的研究重点已由脂肪族高聚物转向了链上带有苯环的高聚物，并且由带苯环的转向了带有萘环的高聚物的研究。因此，也有从柴油中直接提取高附加值化合物的报道。以最具有代表性的化合物 2,6-二甲基萘（2,6-DMN）为例，它是合成含萘聚合物的重要原料，其氧化后生成的 2,6-萘二甲酸与乙二醇聚合制得的聚萘二甲酸乙二醇酯是一种新型的聚酯型材料，在耐热性、机械性能、阻气性、化学稳定性以及耐辐射性上具有较为优越的表现，广泛应用于电子元件、仪器仪表、绝缘材料等行业，应用前景非常广阔[孙学文,刘彦辉.从催化裂化柴油中分离高纯度 2,6-二甲基萘[J].精细石油化工,2002(05):26-28.]。

此外，芳烃作为原油的主要组分之一，蕴含丰富的地球化学信息，常用原油中萘类化合物等芳烃分布及其碳稳定同位素组成来评价原油的有机质来源和热成熟度等指标。不过常规色质在分析时受色谱柱分离能力和柱容量的限制，萘类化合物等易形成“共馏峰”，影响峰面积积分结果，低含量的化合物易受基线噪音和其他物质的干扰而无法检出[王汇彤,翁娜,张水昌,朱光有,魏彩云.全二维气相色谱/飞行时间质谱与常规色质分析的地球化学参数对比[J].中国科学:地球科学,2011,41(11):1586-1595.]。

现有技术中，[原油中多环芳烃内标法指纹分析[J].分析测试学报,2008(04):344-348]公开了：柴油样品经过预处理，分离为饱和烃和芳烃两部分，芳烃部分进一维色谱分析萘类化合物含量。该技术的缺陷或相对本发明的不足之处：①样品需要预处理，耗时长，回收率低；②采用一维色谱，无法分离 2,6-DMN 与 2,7-DMN，1,3-DMN 与 1,7-DMN，

甚至无法分离 1,5-DMN、1,4-DMN、2,3-DMN 等萘类化合物。

[全二维气相色谱/飞行时间质谱与常规色质分析的地球化学参数对比[J].中国科学:地球科学,2011,41(11):1586-1595]，公开了：柴油样品经过预处理，分离为饱和烃和芳烃两部分，芳烃部分采用全二维色谱进行分析。该技术的缺陷或相对本发明的不足之处：①样品需要预处理，耗时长，回收率低；②采用一维色谱，无法分离 2,6-DMN 与 2,7-DMN，1,3-DMN 与 1,7-DMN 等萘类化合物。

CN112630312A 公开了一种用全二维气相色谱-氢火焰离子化检测器对柴油中多环芳烃的检测方法，其中，样品不需要预处理，直接采用全二维色谱进行分析。该技术的缺陷或相对本发明的不足之处：主要用于测定多环芳烃族组成，无法有效分离 2,6-DMN 与 2,7-DMN，1,3-DMN 与 1,7-DMN 等萘类化合物。

CN1344930A 公开了一种碳+重芳烃烃类组成的测定方法，公开了：采用填充物为聚二甲基硅氧烷的毛细管色谱柱，测定方法能够达到 C9-C12 芳烃馏分中主要组分的全分离。该技术的缺陷或是相对本发明的不足之处：采用单根非极性色谱柱，无法实现 10 种二甲基萘的基线分离，并且无实施例支持该专利的技术方案。

发明内容

为解决上述技术问题，本发明目的在于提供一种利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，一次直接进样分析可以同时得到馏分中多种萘类化合物单体含量，实现各化合物的基线分离，定性、定量准确度高。

为达到上述目的，本发明提供一种利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，所述方法包括如下步骤：

S1：使待测样品经所述多维气相色谱系统分的进样口进入第一色谱柱，分离出萘类化合物和其他烃类化合物；在中心切割组件控制下，所述萘类化合物进入第二色谱柱，然后进入第一检测器进行分析，得到样品检测图谱；其中，所述第一色谱柱的固定相为苯基含量为 0-5%的二甲基聚硅氧烷，所述第二色谱柱的固定相为添加 5%-20% β-环糊精键合的-甲基聚硅氧烷；

S2：将所述样品检测图谱与在相同色谱条件下得到萘类化合物标准品保留时间对比，进行定性分析；

S3：在相同色谱条件下分析萘类化合物的外标溶液，根据外标法对样品中萘类化合物进行定量分析。

上述利用多维气相色谱系统分析 160-400 ℃馏分中萘类化合物的方法中，优选地，所述第一色谱柱的柱长为 20-60 m，内径为 0.25-0.32 mm，流量为 0.8-2 mL/min，更优

选为 1.1 mL/min。

上述利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法中，优选地，所述第二色谱柱的柱长为 20-60 m，内径为 0.20-0.53 mm，流量为 2-4 mL/min。在本发明中，第二色谱柱选自能够分离二甲萘的色谱柱。

上述利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法中，优选地，S1 还包括：在中心切割组件控制下，所述其他烃类化合物进入第三色谱柱，然后进入第二检测器进行分析。

上述利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法中，优选地，所述多维气相色谱系统中，进样口与第一色谱柱的入口连通，第一色谱柱的出口与中心切割组件的入口连通；所述中心切割组件的第一出口与第二色谱柱的入口连通，第二色谱柱的出口与第一检测器连通；所述中心切割组件的第二出口与第三色谱柱的入口连通，第三色谱柱的出口与第二检测器连通。

上述利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法中，优选地，所述中心切割组件还包括：微流控组件、载气入口、阻尼柱和电磁阀；

其中，所述微流控组件包括第一端口、第二端口和第三端口；所述第一端口形成为所述中心切割组件的入口，所述第二端口与所述第一出口连通，所述第三端口与所述第二出口连通；

所述中心切割组件具有可切换的第一工作状态和第二工作状态；在所述第一工作状态，所述电磁阀处于关闭状态，所述载气入口通过第一载气管路与所述第二出口连通，用于使载气通过第一载气管路、所述第二出口与流出第一色谱柱的组分一起进入第三色谱柱；

在所述第二工作状态，所述电磁阀处于开启状态，所述载气入口通过第二载气管路与所述第一出口连通，用于使所述载气通过第二载气管路、所述第一出口与流出第一色谱柱的组分一起进入所述第二色谱柱。

上述利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法中，优选地，所述中心切割的电磁阀的切换时间为 12-12.5 min 打开，14-14.5 min 关闭；15.5-16.5 min 打开，18.5-20 min 关闭。本发明合理控制多维气相色谱系统的切割时间，有效分离出萘类化合物，可提高分析方法的准确度和稳定性。

上述利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法中，优选地，所述中心切割的电磁阀的切换时间为 12.2 min 打开，13.5 min 关闭；16.5 min 打开，17.2 min 关闭；17.3 min 打开，18.7 min 关闭；18.9 min 打开，19.3 min 关闭；19.5 min 打开，19.9 min

关闭。

上述利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法中，优选地，所述进样口的温度为 280-310 ℃，进样量为 0.1-1 μL，分流比为 80:1-250:1。

上述利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法中，优选地，所述第三色谱柱为钝化无固定相的空管柱，第三色谱柱阻力与所述第二色谱柱相同，柱长为 0.5-3.0 m，内径为 0.10-0.32 mm，柱流量为 2-4 mL/min。

上述利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法中，优选地，所述第一检测器为氢火焰离子化检测器。

上述利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法中，优选地，所述第二检测器为热导检测器、氢火焰离子化检测器或是直接放空。

上述利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法中，优选地，多维气相色谱系统所用载气为氦气或氮气；采用程序升温操作，程序升温条件包括：初温为 80-120 ℃，一阶升温速度为 1-3 ℃/min，升温至 130-150 ℃，二阶升温速度为 0.5-2 ℃/min，升温至 170-190 ℃，恒温 5-20 min。

上述利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法中，优选地，所述外标溶液选自萘、1-甲基萘或 2-甲基萘的标准品溶液，其浓度范围为 0.1wt%-10wt%。本发明的方法选用一种萘类化合物的单点外标即可获得准确、稳定的测试结果，大大简化了分析方法步骤。

上述利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法中，优选地，所述萘类化合物包括萘、甲基萘、二甲基萘（DMN）中的一种或多种。

上述利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法中，优选地，所述萘类化合物包括萘、1-甲基萘、2-甲基萘、2-乙基萘、1-乙基萘、26-二甲基萘、27-二甲基萘、17-二甲基萘、13-二甲基萘、16-二甲基萘、14-二甲基萘、15-二甲基萘、23-二甲基萘、12-二甲基萘、18-二甲基萘中的一种或多种。

上述利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法中，优选地，所述 160-400 ℃馏分为石油经石油化工、煤化工工艺加工得到的 160-400 ℃馏分。

上述利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法中，优选地，所述馏分包含 160-400 ℃馏分中的至少一种馏分；更优选包含 200-250℃馏分中的至少一种馏分。所述馏分选自煤焦油、乙烯焦油、催化裂解产品或芳烃。

本发明的分析方法可以用于的馏分二次加工的原料评价、石油勘探开发的油源鉴定等领域。

本发明提供的技术方案，具有如下有益效果：

本发明提供了一种采用多维气相色谱分析的馏分萘类化合物含量的色谱分析方法，通过选用合适的色谱柱，并合理控制切割时间，使得本发明的方法一次直接进样可以同时得到馏分中多种萘类化合物单体含量，尤其能够分离二甲基萘类化合物，方法简单、可靠，重复性高，克服了传统一维色谱、全二维色谱分析方法需要样品预处理、步骤复杂、分析时间长、无法基线分离二甲基萘类化合物等问题。

附图说明

图 1 为本发明所用多维气相色谱系统的结构示意图；

图 2 为实施例 1 的柴油中萘类化合物色谱图。

图 1 中附图标号说明：

1、进样口；2、第一色谱柱；3、中心切割组件；4、第二色谱柱；5、第一检测器；6、第三色谱柱；7、第二检测器。

具体实施方式

为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解，现对本发明的技术方案进行以下详细说明，但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。

如图 1 所示，本发明各实施例中采用的多维气相色谱系统包括：进样口 1、第一色谱柱 2、中心切割组件 3、第二色谱柱 4、第一检测器 5、第三色谱柱 6、第二检测器 7；

其中，进样口 1 与第一色谱柱 2 的入口连通，第一色谱柱 2 的出口与中心切割组件 3 的入口连通；所述中心切割组件 3 的第一出口与第二色谱柱 4 的入口连通，第二色谱柱 4 的出口与第一检测器 5 连通；所述中心切割组件 3 的第二出口与第三色谱柱 6 的入口连通，第三色谱柱 6 的出口与第二检测器 7 连通。

其中，所述中心切割组件 3 还包括：微流控组件、载气入口、阻尼柱和电磁阀；所述微流控组件包括第一端口、第二端口和第三端口；所述第一端口形成为所述中心切割组件 3 的入口，所述第二端口与所述第一出口连通，所述第三端口与所述第二出口连通；所述中心切割组件 3 具有可切换的第一工作状态和第二工作状态；在所述第一工作状态，所述电磁阀处于关闭状态，所述载气入口通过第一载气管路与所述第二出口连通，用于使载气通过第一载气管路、所述第二出口与流出第一色谱柱 2 的组分一起进入第三色谱柱 6；在所述第二工作状态，所述电磁阀处于开启状态，所述载气入口通过第二载气管路与所述第一出口连通，用于使所述载气通过第二载气管路、所述第一出口与流出第一色谱柱 2 的组分一起进入所述第二色谱柱 4。

下面结合具体实施例描述本发明。

实施例 1

本实施例提供一种利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，具体如下：

取某石化催化裂化柴油作为分析样品。进样口温度为 280℃，进样量为 0.1 μL，分流比为 150:1。第一色谱柱 2 为 0%苯基的二甲基聚硅氧烷固定相的色谱柱，规格 15 m×0.25 mm×0.25 μm，流量为 1.1 mL/min。中心切割组件 3 的阀切换时间为 12.2 min 打开，13.5 min 关闭；16.5 min 打开，17.2 min 关闭；17.3 min 打开，18.7 min 关闭；18.9 min 打开，19.3 min 关闭；19.5 min 打开，19.9 min 关闭。第二色谱柱 4 为固定相优选添加 10% β-环糊精键合的（20%-氰丙基-苯基）-甲基聚硅氧烷，规格为 60 m×0.25 mm×0.25 μm，柱流量为 2.5 mL/min 保持 20 min，后以 20 mL/min^2 降至 2.0 mL/min 保持至分析结束。所述第三色谱柱 6 为钝化无固定相的空管柱，规格为 1.5 m×0.1 mm，柱流量为 2.5 mL/min 保持 20 min，后以 20 mL/min^2 降至 2.0 mL/min 保持至分析结束。第一检测器 5 为氢火焰离子化检测器，第二检测器 7 为热导检测器。色谱系统采用氦气做载气，程序升温操作，程序升温条件的初温为 80 ℃，以一阶升温速度为 2 ℃/min，升温至 140 ℃，后二阶升温速度为 1 ℃/min，升温至 170 ℃，恒温 5 min。在此条件下，萘类化合物色谱图如图 2 所示。

通过标准加入法配置 1-甲基萘浓度为 5.02%的柴油溶液作为外标溶液。采用相同色谱条件分析外标样品和待测柴油样品，分析结果见表 1。整个色谱定量分析过程 1h。采用相同色谱条件，重复分析外标样品和待测柴油样品 1 次，考察方法的重复性，结果见表 1。

表 1 多维色谱法分析催化柴油萘类化合物含量结果

序号	化合物名称	第一次测定结果/%	第二次测定结果/%	相对误差/%
1	萘	0.87	0.86	1.15
2	2-甲基萘	2.94	2.96	0.68
3	1-甲基萘	1.60	1.61	0.63
4	2-乙基萘	0.01	0.01	0.00
5	1-乙基萘	0.18	0.18	0.00
6	2,6-DMN	0.95	0.96	1.05
7	2,7-DMN	1.01	1.03	1.98
8	1,3-DMN	0.95	0.96	1.05
9	1,7-DMN	1.09	1.10	0.92

10	1,6-DMN	1.02	1.02	0.00
11	1,5-DMN	0.21	0.21	0.00
12	1,4-DMN	0.24	0.24	0.00
13	2,3-DMN	0.48	0.48	0.00
14	1,2-DMN	0.46	0.46	0.00
15	1,8-DMN	0	0	-

从表 1 可见，两次分析结果的最小相对误差为 0%，最高为 1.15%，说明本方法的重复性较好。

以 2-甲基萘加标回收率考察本方法的准确性。再取两份某石化催化裂化柴油样品，其中一份加入 1.56%的 2-甲基萘作为加标样品。两份样品均按照前述多维分析方法分别测定 2-甲基萘的含量。加标样品中 2-甲基萘含量减去未加标样品 2-甲基萘含量，其差值同加入的 2-甲基萘的理论值之比即为加标回收率，其值为 98.9%。由此可见，本方法测定样品的加标回收率较高，方法的准确性好。

本方法可以同时催化柴油中萘类化合物含量，并且从色谱图中可以看出萘类化合物基本实现基线分离，方法简单、准确、可靠，适合于催化裂化柴油萘类化合物分析。

对比例 1

本对比例提供一种馏分中萘类化合物的分析方法，具体如下：

按照 SH/T 0606-2005 方法分离实施例 1 催化裂化柴油中的芳烃组分，作为待分析样。气相色谱-氢火焰离子化检测器分析柴油芳烃中萘类化合物含量。采用 0%苯基的二甲基聚硅氧烷固定相的色谱柱，规格为 30 m×0.25 mm×0.25 μm，进样量 1.0 μL，进样口温度 300 ℃，分流比 15:1，载气为氦气，流速为 1.5 mL/min，色谱柱箱初始温度 60 ℃，保持 2 min，以 5 ℃/min 升至 300 ℃，恒温 5 min。通过标准加入法配置 1-甲基萘浓度为 5.02%的柴油溶液作为外标溶液。采用相同色谱条件分析外标样品和待测柴油样品，分析结果见表 2。

表 2 一维色谱法分析催化柴油萘类化合物含量结果

化合物名称	第一次测定结果/%	第二次测定结果/%	相对误差/%
萘	0.74	0.81	9.46
2-甲基萘	2.65	2.52	4.91
1-甲基萘	1.34	1.46	8.96
2-乙基萘+1-乙基萘	0.12	0.09	25.00

2,6-DMN+2,7-DMN	1.75	1.91	9.14
1,3-DMN+1,7-DMN	1.85	2.08	12.43
1,6-DMN	0.98	0.83	15.31
1,5-DMN+1,4-DMN+2,3-DMN	0.85	0.98	15.29
1,2-DMN	0.35	0.27	22.86

由表 2 可见，一维色谱无法实现萘类化合物的基线分离，部分二甲基萘类化合物共流出，无法实现所有二甲基萘类化合物基线分离。采用相同方法，重复分析待测柴油样品 1 次，考察方法的重复性，结果见表 2。从表 2 可见，两次分析结果的最小相对误差为 4.91%，最高可达 25%，说明本方法的重复性较差。

以 2-甲基萘加标回收率考察本方法的准确性。再取两份某石化催化裂化柴油样品，其中一份加入 1.56%的 2-甲基萘作为加标样品。两份样品均按照前述对比例 1 方法分别测定 2-甲基萘的含量。加标样品中 2-甲基萘含量减去未加标样品 2-甲基萘含量，其差值同加入的 2-甲基萘的理论值之比即为加标回收率，其值为 85.9%。由此可见，对比例 1 所述方法测定样品的加标回收率较低，说明由于经过预处理过程，萘类化合物含量信息存在丢失、测定结果偏低。

对比例 2

本对比例提供一种馏分中萘类化合物的分析方法，具体如下：

按照 SH/T 0606-2005 方法分离实施例 1 中催化裂化柴油中的芳烃组分，作为待分析样。全二维气相色谱(GC×GC)由美国 LECO 公司生产，GC×GC 系统由配有氢火焰离子化检测器(FID)的 Agilent7890 气相色谱仪和双喷口热调制器组成，数据处理系统为 Chroma TOF 软件。色谱柱均为美国安捷伦科技有限公司产品，全二维色谱系统分析条件为：一维色谱柱为 0%苯基的二甲基聚硅氧烷固定相的色谱柱，50 m×0.2 mm×0.5 μm，二维柱为（50%-苯基）-甲基聚硅氧烷固定相的色谱柱，3 m×0.1 mm×0.1 μm；一维柱升温程序为 80℃保持 0.2 min，然后以 2 ℃/min 升高至 310 ℃保持 25 min；二维柱升温程序为 90℃保持 0.2 min，然后以 2 ℃/min 升高至 320 ℃保持 25 min；进样口温度 300℃，进样量 1 μL，分流比 50:1，载气为氦气，流量为 1.8 mL/min，调制器温度比一维炉温高 30 ℃，调制周期为 10 s，其中 2.5 s 为热吹时间。

通过标准加入法配置 1-甲基萘浓度为 5.02%的柴油溶液作为外标溶液。采用相同色谱条件分析外标样品和待测柴油样品，分析结果见表 3。采用相同方法，重复分析待测柴油样品 1 次，考察方法的重复性，结果见表 3。

表 3 全二维色谱法分析催化柴油萘类化合物含量结果

化合物名称	第一次测定结果/%	第二次测定结果/%	绝对误差/%
萘	0.74	0.79	6.76
2-甲基萘	2.65	2.81	6.04
1-甲基萘	1.34	1.22	8.96
2-乙基萘	0	0.03	-
1-乙基萘	0.16	0.19	18.75
2,6-DMN+2,7-DMN	1.82	1.73	4.95
1,3-DMN+1,7-DMN	1.97	1.84	6.60
1,6-DMN	0.91	0.95	4.40
1,4-DMN	0.15	0.16	6.67
2,3-DMN	0.18	0.19	5.56
1,5-DMN	0.45	0.49	8.89
1,2-DMN	0.41	0.43	4.88

从表 3 可见，两次分析结果的最小相对误差为 4.40%，最高可达 18.75%，说明本方法的重复性较差；全二维色谱无法实现萘类化合物的基线分离，部分二甲基萘类化合物共流出。

以 2-甲基萘加标回收率考察本方法的准确性。再取两份某石化催化裂化柴油样品，其中一份加入 1.56%的 2-甲基萘作为加标样品。两份样品均按照前述对比例 2 方法分别测定 2-甲基萘的含量。加标样品中 2-甲基萘含量减去未加标样品 2-甲基萘含量，其差值同加入的 2-甲基萘的理论值之比即为加标回收率，其值为 86.3%。由此可见，对比例 2 所述方法测定样品的加标回收率较低，说明由于经过预处理过程，萘类化合物含量信息存在丢失、测定结果偏低。

实施例 2

本实施例提供一种利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，具体如下：

取某石化直馏柴油作为分析样品。进样口温度为 290℃，进样量为 0.5 μL，分流比为 250:1。第一色谱柱 2 为 5%苯基的二甲基聚硅氧烷固定相的色谱柱，规格 60 m×0.25 mm×0.5 μm，流量为 2 mL/min。中心切割组件 3 的阀切换时间为 12 min 打开，14 min 关闭；16 min 打开，20 min 关闭。第二色谱柱 4 为固定相优选添加 5% β-环糊精键合的-

甲基聚硅氧烷，规格为 50 m×0.25 mm×0.25 μm，柱流量为 4 mL/min。所述第三色谱柱 6 为钝化无固定相的空管柱，规格为 1.28 m×0.1 mm，柱流量为 4 mL/min。第一检测器 5 为氢火焰离子化检测器，第二检测器 7 为氢火焰离子化检测器。色谱系统采用氦气做载气，程序升温操作，程序升温条件的初温为 90 ℃，以一阶升温速度为 1 ℃/min 升温至 140 ℃，然后以 1 ℃/min 升温至 180 ℃，恒温 20 min。

通过标准加入法配置萘浓度为 0.10%的柴油溶液作为外标溶液。采用相同色谱条件分析外标样品和待测柴油样品，分析结果见表 4。整个色谱定量分析过程 2 h。

表 4 多维色谱法分析直馏柴油萘类化合物含量结果

化合物名称	含量/（mg/kg）
萘	9.30
2-甲基萘	57.54
1-甲基萘	222.99
2-乙基萘	23.57
1-乙基萘	5.67
2,6-DMN	217.20
2,7-DMN	168.00
1,3-DMN	150.47
1,7-DMN	163.93
1,6-DMN	293.73
1,4-DMN	58.68
1,5-DMN	84.15
2,3-DMN	75.98
1,2-DMN	24.76
1,8-DMN	0.00

对比例 3

本对比例提供一种馏分中萘类化合物的分析方法，具体如下：

按照 SH/T 0606-2005 方法分离实施例 1 中催化裂化柴油中的芳烃组分，作为待分析样。进样口温度为 290 ℃，进样量为 0.5 μL，分流比为 250:1。色谱柱为固定相优选添加 8% β-环糊精键合的-甲基聚硅氧烷，规格为 50 m×0.25 mm×0.25 μm，柱流量为 4 mL/min。检测器为氢火焰离子化检测器。色谱系统采用氦气做载气，程序升温操作，程序升温条件的初温为 90 ℃，以一阶升温速度为 1 ℃/min 升温至 140 ℃，然后以 1 ℃

/min 升温至 220 ℃，恒温 50 min。整个过程分析过程耗时 3.5 h。

通过标准加入法配置萘浓度为 0.10%的柴油溶液作为外标溶液。采用相同色谱条件分析外标样品、待测柴油样品，分析结果见表 5。

表 5 全二维色谱法分析催化柴油萘类化合物含量结果

化合物名称	含量/（mg/kg）
萘	9.66
2-甲基萘	85.35
1-甲基萘	230.65
2-乙基萘	24.67
1-乙基萘	136.5
2,6-DMN	516.39
2,7-DMN	186.05
1,3-DMN	149.95
1,7-DMN	165.85
1,6-DMN	329.34
1,4-DMN	165.32
1,5-DMN	85.35
2,3-DMN	85.35
1,2-DMN	35.62
1,8-DMN	86.94

由表 5 可见，采用 8% β-环糊精键合的-甲基聚硅氧烷色谱柱直接柴油芳烃样品，萘类化合物与部分芳烃化合物共流出，造成分析结果偏高。

实施例 3

本实施例提供一种利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，具体如下：

取某石化加氢柴油作为分析样品。进样口温度为 300 ℃，进样量为 1 μL，分流比为 80:1。第一色谱柱 2 为 3%苯基的二甲基聚硅氧烷的色谱柱，规格 30 m×0.32 mm×0.25 μm，流量为 0.8 mL/min。中心切割组件 3 的阀切换时间为 12.5 min 打开，14.5 min 关闭；15.5 min 打开，18.5 min 关闭。第二色谱柱 4 为固定相优选添加 15% β-环糊精键合的-甲基聚硅氧烷，规格为 60 m×0.32 mm×0.5 μm，柱流量为 2 mL/min。所述第三色谱柱 6 为钝化无固定相的空管柱，规格为 3.0 m×0.15 mm，柱流量为 2 mL/min。第一检测器 5 为氢火焰离子化检测器，第二检测器 7 为放空（不接检测器）。色谱系统采用氮气做载

气，程序升温操作，程序升温条件的初温为 120 ℃，以一阶升温速度为 3 ℃/min 升温至 150 ℃，然后以 2 ℃/min 升温至 190 ℃，恒温 10 min。

通过标准加入法配置 1-甲基萘浓度为 10.0%的柴油溶液作为外标溶液。采用相同色谱条件分析外标样品和待测柴油样品，分析结果见表 6。整个色谱定量分析过程 1 h。采用相同色谱条件，重复分析外标样品和待测柴油样品 1 次，考察方法的重复性，结果见表 6。

表 6 多维色谱法分析加氢柴油萘类化合物含量结果

化合物名称	第一次测定结果/%	第二次测定结果/%	绝对误差/%
萘	20.72	21.34	0.62
2-甲基萘	478.47	472.61	-5.86
1-甲基萘	44.80	45.75	0.95
2-乙基萘	66.19	67.04	0.85
1-乙基萘	232.67	235.23	2.56
2,6-DMN	310.51	306.99	-3.52
2,7-DMN	52.84	52.28	-0.56
1,7-DMN	320.78	326.46	5.68
1,3-DMN	289.21	284.53	-4.68
1,6-DMN	30.49	31.84	1.35
1,4-DMN	77.46	79.87	2.41
1,5-DMN	197.40	193.29	-4.11
2,3-DMN	22.87	23.52	0.65
1,2-DMN	0	0	-
1,8-DMN	0	0	-

从表 6 可见，两次分析结果的最小相对误差为 0.62%，最高为 5.86%，说明本方法的重复性较好。

以 1-甲基萘加标回收率考察本方法的准确性。再取两份某石化加氢柴油样品，其中一份加入 53.65 mg/kg 的 2-甲基萘作为加标样品。两份样品均按照前述多维分析方法分别测定 1-甲基萘的含量。加标样品中 1-甲基萘含量减去未加标样品 1-甲基萘含量，其差值同加入的 1-甲基萘的理论值之比即为加标回收率，其值为 101.2%。由此可见，本方法测定样品的加标回收率较高，说明方法的准确性好。

实施例 4

本实施例提供一种利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，具体如下：

取某石化焦化柴油作为分析样品。进样口温度为 310 ℃，进样量为 0.2 μL，分流比为 200:1。第一色谱柱 2 为 4%苯基的二甲基聚硅氧烷的色谱柱，规格 25 m×0.32 mm×0.25 μm，流量为 1.5 mL/min。中心切割组件 3 的阀切换时间为 12.3 min 打开，14.3 min 关闭；16.5 min 打开，19 min 关闭。第二色谱柱 4 为固定相优选添加 20% β-环糊精键合的甲基聚硅氧烷，规格为 50 m×0.53 mm×1 μm，柱流量为 3 mL/min。所述第三色谱柱 6 为钝化无固定相的空管柱，规格为 2.5 m×0.25 mm，柱流量为 3 mL/min。第一检测器 5 为氢火焰离子化检测器，第二检测器 7 为氢火焰离子化检测器。色谱系统采用氮气做载气，程序升温操作，程序升温条件的初温为 90 ℃，以一阶升温速度为 2 ℃/min 升温至 140 ℃，然后以 0.5 ℃/min 升温至 180 ℃，恒温 10 min。

通过标准加入法配置 2-甲基萘浓度为 6.32%的柴油溶液作为外标溶液。采用相同色谱条件分析外标样品和待测柴油样品，分析结果见表 7。整个色谱定量分析过程 1 h。

表 7 多维色谱法分析焦化柴油萘类化合物含量结果

化合物名称	含量/（mg/kg）
萘	1.30
2-甲基萘	1458.26
1-甲基萘	861.06
2-乙基萘	212.92
1-乙基萘	52.97
2,6-DMN	449.28
2,7-DMN	525.17
1,7-DMN	458.89
1,3-DMN	436.84
1,6-DMN	949.36
1,4-DMN	117.09
1,5-DMN	192.59
2,3-DMN	268.96
1,2-DMN	219.91
1,8-DMN	0.00

实施例 5

本实施例提供一种利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，具体如下：

取某公司费托合成柴油作为分析样品。进样口温度为 300 ℃，进样量为 0.5 μL，分流比为 100:1。第一色谱柱 2 为 2%苯基的二甲基聚硅氧烷的色谱柱，规格 40 m×0.25 mm×1 μm，流量为 1.5 mL/min。中心切割组件 3 的阀切换时间为 12.1 min 打开，14.4 min 关闭；16.1 min 打开，19.3 min 关闭。第二色谱柱 4 为固定相优选添加 11% β-环糊精键合的-50%苯基-甲基聚硅氧烷，规格为 20 m×0.25 mm×1 μm，柱流量为 4 mL/min 保持 20 min 后以 20 mL/min^2 降至 2.0 mL/min 保持至分析结束。所述第三色谱柱 6 为钝化无固定相的空管柱，规格为 0.50 m×0.1 mm，柱流量为 4 mL/min 保持 20 min 后以 20 mL/min^2 降至 2.0 mL/min 保持至分析结束。第一检测器 5 为氢火焰离子化检测器，第二检测器 7 为氢火焰离子化检测器。色谱系统采用氦气做载气，程序升温操作，程序升温条件的初温为 80 ℃，以一阶升温速度为 1.5 ℃/min 升温至 130 ℃，然后以 0.5 ℃/min 升温至 170 ℃，恒温 5 min。

通过标准加入法配置 1-甲基萘浓度为 0.18%的柴油溶液作为外标溶液。采用相同色谱条件分析外标样品和待测柴油样品，分析结果见表 8。整个色谱定量分析过程 1 h。

表 8 多维色谱法分析费托合成柴油萘类化合物含量结果

化合物名称	含量/（mg/kg）
萘	0.00
2-甲基萘	711.63
1-甲基萘	187.95
2-乙基萘	418.16
1-乙基萘	295.70
2,6-DMN	207.47
2,7-DMN	1090.65
1,7-DMN	107.19
1,3-DMN	36.96
1,6-DMN	33.20
1,4-DMN	17.66
1,5-DMN	139.12
2,3-DMN	43.17

1,2-DMN	48.88
1,8-DMN	0.00

实施例 6

本实施例提供一种利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，具体如下：

取某公司混合芳烃作为分析样品。进样口温度为 300 ℃，进样量为 0.5 μL，分流比为 100:1。第一色谱柱 2 为 0%苯基的二甲基聚硅氧烷固定相的色谱柱，规格 20 m×0.53 mm×0.25 μm，流量为 1.5 mL/min。中心切割组件 3 的阀切换时间为 12 min 打开，14 min 关闭；16 min 打开，20 min 关闭。第二色谱柱 4 为固定相优选添加 11% β-环糊精键合的（10%-氰丙基-30%苯基）-甲基聚硅氧烷，规格为 40 m×0.25 mm×0.25 μm，柱流量为 4 mL/min。所述第三色谱柱 6 为钝化无固定相的空管柱，规格为 1.0 m×0.1 mm，柱流量为 4 mL/min。第一检测器 5 为氢火焰离子化检测器，第二检测器 7 为氢火焰离子化检测器。色谱系统采用氦气做载气，程序升温操作，程序升温条件的初温为 80 ℃，以一阶升温速度为 1.5 ℃/min 升温至 130 ℃，然后以 0.5 ℃/min 升温至 170 ℃，恒温 5 min。

通过标准加入法配置 1-甲基萘浓度为 6.89%的柴油溶液作为外标溶液。采用相同色谱条件分析外标样品和待测柴油样品，分析结果见表 9。整个色谱定量分析过程 1 h。

表 9 多维色谱法分析混合芳烃萘类化合物含量结果

化合物名称	含量/%
萘	6.64
2-甲基萘	6.96
1-甲基萘	4.28
2-乙基萘	0.05
1-乙基萘	0.11
2,6-DMN	1.14
2,7-DMN	1.11
1,7-DMN	0.96
1,3-DMN	1.13
1,6-DMN	1.13
1,4-DMN	0.22
1,5-DMN	0.22
2,3-DMN	0.51

1,2-DMN	0.50
1,8-DMN	6.64

对比例 4

本对比例提供一种馏分中萘类化合物的分析方法，具体如下：

采用 CN1344930A 具体实施方式所述方法分析实施例 6 中样品，色谱条件如下：色谱柱固定相聚二甲基硅氧烷，规格为 60m×0.25 mm×0.5 μm，氦气做载气，程序升温操作，初始温度 100℃，然后以 5℃/min 的升温速率升到 130℃，停留 10min，再以 15℃/min 的升温速率升到200℃，停留15min，最后以20℃/min的升温速率升到280℃，停留30min；汽化室温度为 250℃，进样口温度为 300℃，分流比为 100∶1，柱前压为 138 kPa。分析结果见表 10。

表 10 一维色谱法分析催化柴油萘类化合物含量结果

化合物名称	含量/%
萘	6.84
2-甲基萘	7.23
1-甲基萘	4.49
2-乙基萘+1-乙基萘	0.83
2,6-DMN+2,7-DMN	2.65
1,7-DMN	1.06
1,3-DMN	1.51
1,6-DMN	1.59
1,5-DMN+1,4-DMN+2,3-DMN	1.28
1,2-DMN	0.85
1,8-DMN	1.33

由表 10 可见，采用 CN1344930A 方法无法实现萘类化合物的基线分离，部分烃类化合物与萘类化合物共流出，造成分析结果偏高。

权利要求书

1. 一种利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，其包括如下步骤：

S1：使待测样品经所述多维气相色谱系统分的进样口进入第一色谱柱，分离出萘类化合物和其他烃类化合物；在中心切割组件控制下，所述萘类化合物进入第二色谱柱，然后进入第一检测器进行分析，得到样品检测图谱；其中，所述第一色谱柱的固定相为苯基含量为0-5%的二甲基聚硅氧烷，所述第二色谱柱的固定相为添加5%-20% β-环糊精键合的-甲基聚硅氧烷；

S2：将所述样品检测图谱与在相同色谱条件下得到萘类化合物标准品保留时间对比，进行定性分析；

S3：在相同色谱条件下分析萘类化合物的外标溶液，根据外标法对样品中萘类化合物进行定量分析。

2. 根据权利要求1所述的利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，其中，所述第一色谱柱的柱长为20-60 m，内径为0.25-0.32 mm，流量为0.8-2 mL/min。

3. 根据权利要求1所述的利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，其中，所述第二色谱柱的柱长为20-60 m，内径为0.20-0.53 mm，流量为2-4 mL/min。

4. 根据权利要求1所述的利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，其中，S1 还包括：在中心切割组件控制下，所述其他烃类化合物进入第三色谱柱，然后进入第二检测器进行分析。

5. 根据权利要求4所述的利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，其中，所述多维气相色谱系统中，进样口与第一色谱柱的入口连通，第一色谱柱的出口与中心切割组件的入口连通；所述中心切割组件的第一出口与第二色谱柱的入口连通，第二色谱柱的出口与第一检测器连通；所述中心切割组件的第二出口与第三色谱柱的入口连通，第三色谱柱的出口与第二检测器连通。

6. 根据权利要求5所述的利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，其中，所述中心切割组件还包括：微流控组件、载气入口、阻尼柱和电磁阀；

其中，所述微流控组件包括第一端口、第二端口和第三端口；所述第一端口形成为所述中心切割组件的入口，所述第二端口与所述中心切割组件的第一出口连通，所述第三端口与所述中心切割组件的第二出口连通；

所述中心切割组件具有可切换的第一工作状态和第二工作状态；在所述第一工作状态，所述电磁阀处于关闭状态，所述载气入口通过第一载气管路与所述中心切割组件的第二出口连通，用于使载气通过第一载气管路、所述中心切割组件的第二出口与流出第

一色谱柱的组分一起进入第三色谱柱；

在所述第二工作状态，所述电磁阀处于开启状态，所述载气入口通过第二载气管路与所述中心切割组件的第一出口连通，用于使所述载气通过第二载气管路、所述中心切割组件的第一出口与流出第一色谱柱的组分一起进入所述第二色谱柱。

7. 根据权利要求 6 所述的利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，其中，所述中心切割的电磁阀的切换时间为 12-12.5 min 打开，14-14.5 min 关闭；15.5-16.5 min 打开，18.5-20 min 关闭。

8. 根据权利要求 1 所述的利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，其中，所述进样口的温度为 280-310 ℃，进样量为 0.1-1 μL，分流比为 80:1-250:1。

9. 根据权利要求 4 所述的利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，其中，所述第三色谱柱为钝化无固定相的空管柱，第三色谱柱阻力与所述第二色谱柱相同，柱长为 0.5-3.0m，内径为 0.10-0.32 mm，柱流量为 2-4 mL/min。

10. 根据权利要求 1 所述的利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，其中，所述第一检测器为氢火焰离子化检测器。

11. 根据权利要求 4 所述的利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，其中，所述第二检测器为热导检测器、氢火焰离子化检测器或是直接放空。

12. 根据权利要求 1 所述的利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，其中，多维气相色谱系统所用载气为氦气或氮气；

采用程序升温操作，程序升温条件包括：初温为 80-120 ℃，一阶升温速度为 1-3 ℃/min，升温至 130-150 ℃，二阶升温速度为 0.5-2 ℃/min，升温至 170-190 ℃，恒温 5-20 min。

13. 根据权利要求 1 所述的利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，其中，所述外标溶液选自萘、1-甲基萘或 2-甲基萘的标准品溶液，其浓度范围为 0.1 wt %-10 wt%。

14. 根据权利要求 1 所述的利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，其中，所述萘类化合物包括萘、甲基萘、二甲基萘中的一种或多种。

15. 根据权利要求 14 所述的利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，其中，所述萘类化合物包括萘、1-甲基萘、2-甲基萘、2-乙基萘、1-乙基萘、2,6-二甲基萘、2,7-二甲基萘、1,7-二甲基萘、1,3-二甲基萘、1,6-二甲基萘、1,4-二甲基萘、1,5-二甲基萘、2,3-二甲基萘、1,2-二甲基萘、1,8-二甲基萘中的一种或多种。

16. 根据权利要求 1 所述的利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，

其中，所述馏分包含 160-400 ℃馏分中的至少一种馏分。

17. 根据权利要求 16 所述的利用多维气相色谱系统分析馏分中萘类化合物的方法，其中，所述馏分包含 200-250 ℃馏分中的至少一种馏分。

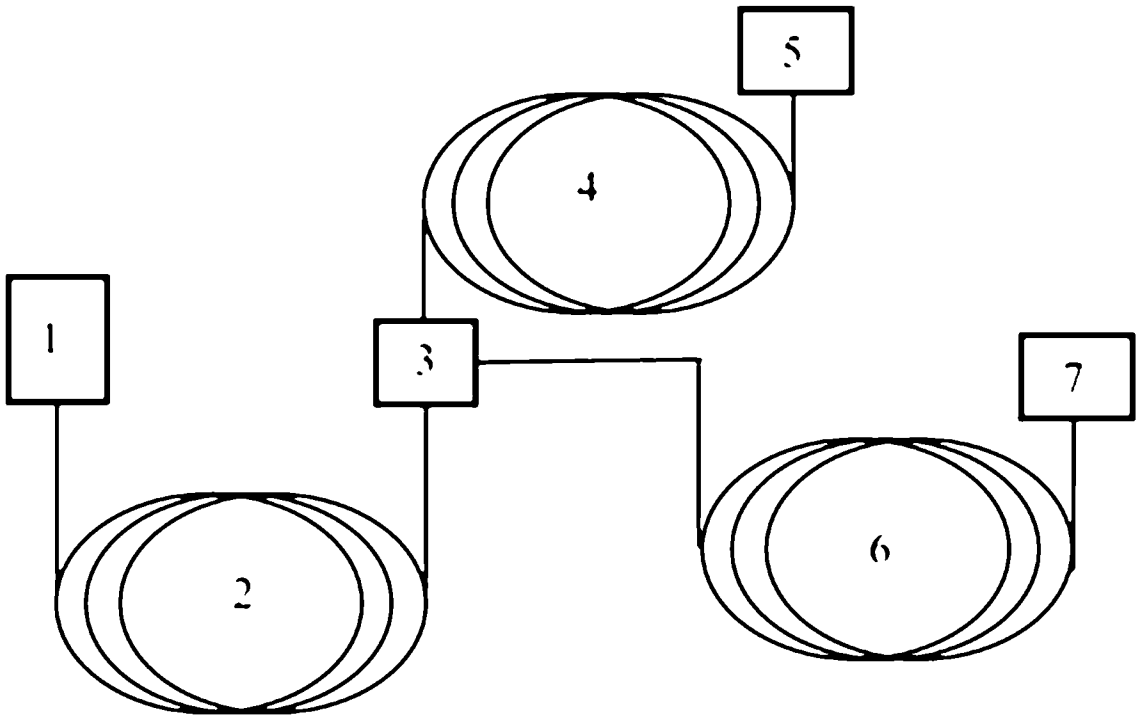

图 1

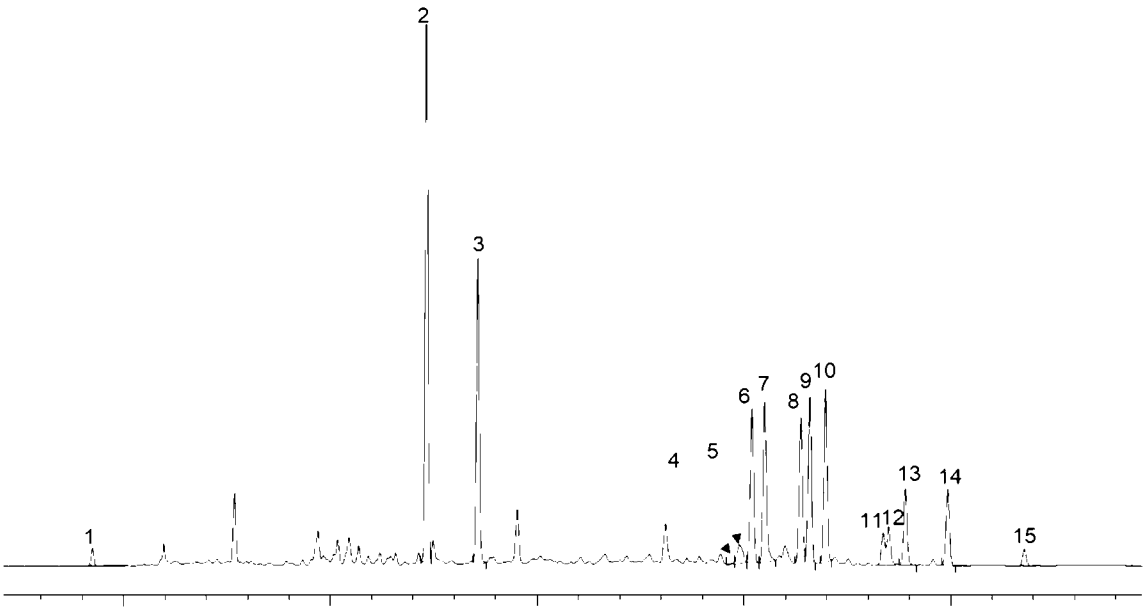

图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2023/126444

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N30/46(2006.01)i; G01N30/88(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CJFD, CNTXT: 多维, 二维, 环糊精, 气相, 切割, 三维, 色谱, 烷烃, 中心切割, 柱, 萘; VEN, ENTXT: dimensional, cyclodextrin, gas chromatography, naphthalene, heart cutting, column, alkane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	ADAM, Frederick et al. "Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography for Enhanced Analysis of Naphthas: New Column Combination Involving Permethylated Cyclodextrin in the Second Dimension" *Journal of Chromatography A,* Vol. 1178, 17 November 2007 (2007-11-17), 171-177 pages 172-176, sections 2-3	1-17
Y	CN 112630312 A (NINGXIA ACADEMY OF METROLOGY & QUALITY INSPECTION) 09 April 2021 (2021-04-09) description, paragraphs 116-160	1-17
Y	李艳艳 (LI, Yanyan). "全二维气相色谱用于轻质石油馏分中芳烃含量的测定 (Determination of Aromatics in Light Petroleum Products by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography)" *色谱 (Chinese Journal of Chromatography),* Vol. 24, No. 04, 30 July 2006 (2006-07-30), 380-384 sections 1-2	1-17
Y	CN 211478181 U (CHINESE ACADEMY OF METEOROLOGICAL SCIENCES) 11 September 2020 (2020-09-11) description, paragraphs 31-52, and figure 1	1-17

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 January 2024	**07 February 2024**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108982698 A (CHN ENERGY INVESTMENT GROUP CO., LTD. et al.) 11 December 2018 (2018-12-11) entire document	1-17
A	US 2012286154 A1 (ZIMMERMANN, Ralf et al.) 15 November 2012 (2012-11-15) entire document	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/126444

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 112630312 A	09 April 2021	None	
CN 211478181 U	11 September 2020	None	
CN 108982698 A	11 December 2018	None	
US 2012286154 A1	15 November 2012	WO 2011033054 A2	24 March 2011
		EP 2478354 A2	25 July 2012
		EP 2478354 B1	09 November 2016
		US 8431889 B2	30 April 2013
		EP 2302372 A1	30 March 2011

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2023/126444

A. 主题的分类

G01N30/46(2006.01)i；G01N30/88(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: G01N

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CJFD,CNTXT:多维,二维,环糊精,气相,切割,三维,色谱,烷烃,中心切割,柱,萘; VEN,ENTXT: dimensional, cyclodextrin, gas chromatography, naphthalene, heart cutting, column, alkane

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	ADAM, Frederick 等. "Comprehensive two-dimensional gas chromatography for enhanced analysis of naphthas: New column combination involving permethylated cyclodextrin in the second dimension" Journal of Chromatography A, 第1178卷，2007年11月17日 (2007-11-17)，171-177 172-176页第2-3节	1-17
Y	CN 112630312 A (宁夏计量质量检验检测研究院) 2021年4月9日 (2021-04-09) 说明书116-160段	1-17
Y	李艳艳. "全二维气相色谱用于轻质石油馏分中芳烃含量的测定" 色谱, 第24卷，第04期，2006年7月30日 (2006-07-30)，380-384 第1-2节	1-17
Y	CN 211478181 U (中国气象科学研究院) 2020年9月11日 (2020-09-11) 说明书31-52段，图1	1-17
A	CN 108982698 A (国家能源投资集团有限责任公司 等) 2018年12月11日 (2018-12-11) 全文	1-17

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2024年1月8日	2024年2月7日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	受权官员 肖锡峰 电话号码 (+86) 020-28950929

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	US 2012286154 A1 (ZIMMERMANN, Ralf 等) 2012年11月15日 (2012 - 11 - 15) 全文	1-17

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/126444

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	112630312	A	2021年4月9日	无			
CN	211478181	U	2020年9月11日	无			
CN	108982698	A	2018年12月11日	无			
US	2012286154	A1	2012年11月15日	WO	2011033054	A2	2011年3月24日
				EP	2478354	A2	2012年7月25日
				EP	2478354	B1	2016年11月9日
				US	8431889	B2	2013年4月30日
				EP	2302372	A1	2011年3月30日