ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ЕН ИСО 22854— 2010

Нефтепродукты жидкие

БЕНЗИНЫ АВТОМОБИЛЬНЫЕ

Определение типов углеводородов и оксигенатов методом многомерной газовой хроматографии

EN ISO 22854:2008
Liquid petroleum products — Determination of hydrocarbon types and oxygenates in automotive-motor gasoline — Multidimensional gas chromatography method (IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2011

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 декабря 2010 г. № 1095-ст

4 Настоящий стандарт идентичен европейскому региональному стандарту ЕН ИСО 22854:2008 «Жидкие нефтепродукты. Определение типов углеводородов и оксигенатов в автомобильном бензине. Метод многомерной газовой хроматографии» (EN ISO 22854:2008 «Liquid petroleum products — Determination of hydrocarbon types and oxygenates in automotive-motor gasoline — Multidimensional gas chromatography method»).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного европейского регионального стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2004 (подраздел 3.5).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации и межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2011

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 2
3 Термины и определения . . . 2
4 Сущность метода . . . 2
5 Реактивы и материалы . . . 3
6 Аппаратура . . . 3
7 Отбор проб . . . 4
8 Проведение испытания . . . 4
9 Обработка результатов . . . 5
10 Оформление результатов . . . 7
11 Прецизионность . . . 7
12 Протокол испытания . . . 8
Приложение А (справочное) Технические характеристики оборудования . . . 9
Приложение В (справочное) Примеры типичных хроматограмм . . . 11
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам) . . . 14

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Нефтепродукты жидкие

БЕНЗИНЫ АВТОМОБИЛЬНЫЕ

Определение типов углеводородов и оксигенатов методом многомерной газовой хроматографии

Liquid petroleum products. Automotive-motor gasolines. Determination of hydrocarbon types and oxygenates by method of multidimensional gas chromatography

Дата введения — 2012—07—01

Предупреждение — Настоящий стандарт распространяется на методы и процедуры, в которых могут использоваться опасные материалы и оборудование.

В настоящем стандарте не указаны все требуемые меры техники безопасности, связанные с его применением. Перед использованием стандарта пользователь должен установить соответствующие правила техники безопасности и определить применимость нормативных ограничений.

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает газохроматографический метод определения насыщенных, олефиновых и ароматических углеводородов. Дополнительно может быть определено содержание бензола, оксигенатов и общее содержание кислорода.

Стандарт распространяется на автомобильные бензины с общим содержанием ароматических углеводородов не более 50 % об., олефинов — в пределах от 1,5 % об. до 30 % об., кислородсодержащих соединений — от 0,8 % об. до 15 % об., кислорода — от 1,5 % масс. до 3 % масс. и содержанием бензола до 2 % об.

Примечание 1 — В настоящем стандарте термины «% масс.» и «% об.» обозначают соответственно массовую долю и объемную долю.

Примечание 2 — При разработке настоящего метода использовали бензины с температурой конца кипения 215 °С.

Примечание 3 — Показатели прецизионности оксигенатов были установлены в автомобильных бензинах, содержащих этил-*трет*-бутиловый эфир (ЭТБЭ), метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ), *трет*-амил-метиловый эфир (ТАМЭ), изопропанол, изобутанол, *трет*-бутанол, метанол и этанол. Результаты, полученные по метанолу, не использовались для расчета точностных характеристик, как это предусмотрено в настоящем стандарте. Стандарт применим для определения *н*-пропанола, ацетона и диизопропилового эфира (ДИПЭ). Однако точностные характеристики для них не были определены.

Несмотря на то, что настоящий метод был использован для испытаний бензинов с содержанием олефиновых углеводородов до 50 % об., точностные характеристики для олефинов были определены в пределах от 1,5 % об. до 30 % об.

Данный метод был разработан специально для анализа автомобильных бензинов, содержащих оксигенаты, однако он применим и для других углеводородных смесей, имеющих те же пределы выкипания, таких как прямогонные бензины и продукты реформинга.

Примечание 4 — может наблюдаться частичное перекрывание ароматических углеводородов C_9 и C_{10}, что не скажется на общем содержании ароматических углеводородов. Изопропилбензол отделяют от ароматических углеводородов C_8 и включают в C_9.

Издание официальное

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие международные стандарты*:

ИСО 3170:2004 Нефтепродукты. Ручной отбор пробы (ISO 3170:2004, Petroleum liquids — Manual sampling)

ИСО 3171:1988 Нефтепродукты. Автоматический отбор пробы из трубопровода (ISO 3171:1988, Petroleum liquids — Automatic pipeline sampling)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **углеводородная группа** (hydrocarbon group): Группа, включающая такие типы углеводородов, как насыщенные, олефиновые и т. д.

3.1.1 **насыщенный углеводород** (saturated hydrocarbon) или **насыщенный продукт** (saturate): Типы прямоцепочечных, разветвленных или циклических углеводородов с числом углеродных атомов от 3 до 12, не содержащих двойных связей.

Пример — н-Парафины, изопарафины, нафтены и полинафтены.

3.1.2 **олефиновые углеводороды** (olefinic hydrocarbons) или **олефины** (olefins): Типы углеводородов с числом углеродных атомов от 3 до 12, содержащих двойные или тройные связи.

Пример — н-Олефины, изоолефины, циклические олефины.

3.1.3 **ароматические углеводороды** (aromatic hydrocarbons) или **ароматика** (aromatic): Типы циклических углеводородов, содержащих двойные или тройные связи.

Пример — Бензол, толуол и их гомологи с числом углеродных атомов от 6 до 10 и нафтеновые углеводороды с числом углеродных атомов до 12.

3.2 **оксигенаты** (oxygenates) или **кислородсодержащие соединения** (oxygenated compounds): Типы прямоцепочечных или циклических углеводородов, которые содержат кислородные группы, предусмотренные в нормативных документах на бензины в качестве добавок.

Пример — Спирты и эфиры.

Примечание — См. раздел 1, примечание 3.

3.3 **структурная группа** (partial group). PG: Группа углеводородов определенных типов с одинаковым числом атомов углерода, содержащая как один компонент, например бензол или толуол, так и группу углеводородов, например как *н*-бутан и изобутан.

4 Сущность метода

4.1 Анализируемый образец испытуемого автомобильного бензина разделяют на группы углеводородов методом газовой хроматографии с использованием специального сочетания колонок и процедур их переключения.

Образец автомобильного бензина инжектируют в газохроматографическую систему, где он после испарения разделяется на различные группы. Детектирование осуществляют пламенно-ионизационным детектором (ПИД).

4.2 Массовую концентрацию каждого детектируемого соединения или углеводородных групп определяют по площадям детектируемых пиков с учетом относительных коэффициентов чувствительности (9.1) с последующей их нормализацией до 100 %. Для автомобильных бензинов, содержащих оксигенаты, которые определены не настоящим методом, нормализацию осуществляют путем вычитания из 100 % значения содержания оксигенатов, определенного другим методом. Объемные доли каждого детектируемого компонента или углеводородных групп рассчитывают по значениям плотности (9.2) и массовых концентраций с их последующей нормализацией до 100 %.

---

* Для датированных ссылок используют только указанное издание стандарта. Для недатированных ссылок — последнее издание стандарта, включая все изменения и поправки.

Предупреждение — Необходимо точно соблюдать все условия настоящего метода, чтобы быть уверенным в правильной идентификации всех соединений. Это особенно важно для идентификации кислородсодержащих соединений из-за большого различия в их коэффициентах чувствительности. Рекомендуется для правильной идентификации неизвестных оксигенатов использовать калибровочную смесь, содержащую эти соединения в чистом виде.

4.3 После выполнения анализа образца автомобильного бензина выделяют группы углеводородов с последующим делением их по числу атомов углерода. Используя соответствующие относительные коэффициенты чувствительности, рассчитывают массовое распределение групп в автомобильном бензине.

5 Реактивы и материалы

5.1 Газы

Примечание — Рекомендуется устанавливать соответствующие фильтры на линиях для осушки гелия и водорода.

5.1.1 Водород чистотой не менее 99,999 %.

Предупреждение — Водород взрывоопасен в смеси с воздухом при концентрации от 4 % об. до 75 % об. Смотрите инструкцию изготовителя оборудования для предотвращения утечек в системе.

5.1.2 Гелий чистотой не менее 99,999 %.

5.1.3 Сжатый воздух.

5.2 Виалы, герметичные и инертные, например с мембранно-резиновыми пробками, покрытыми пленкой самозатягивающегося политетрафторэтилена (ПТФЭ).

5.3 Калибровочные растворы

Товарный автомобильный бензин используют как калибровочный, если содержание компонентов в нем и уровень их концентрации сравнимы с анализируемым образцом. Состав калибровочного раствора определяют путем межлабораторных круговых испытаний или другим методом.

Предупреждение — Калибровочные растворы являются легковоспламеняющимися соединениями. Пары опасны при вдыхании.

Примечание — Серосодержащие соединения необратимо адсорбируются в олефиновой ловушке и могут снизить ее эффективность при удержании олефинов. Сера может также адсорбироваться в спиртовых и эфиро-спирто-ароматических ловушках. Хотя эффект от низкого качества сернистых компонентов на различных ловушках и колонках незначителен, следует обратить внимание на автомобильные бензины с высоким содержанием серы.

6 Аппаратура

6.1 Газовый хроматограф, контролируемый компьютером; многомерное газохроматографическое оборудование; инжектор; ПИД; соответствующие колонки, ловушки и реактор для гидрогенизационного катализа (приложение А).

6.2 Переключающие краны

Переключающие краны используют в газовом хроматографе для переноса компонентов с одной колонки на другую. Они должны иметь химически инертную поверхность и малый мертвый объем.

6.3 Ловушки

Короткие колонки (в качестве примера см. приложение А) применяют для удерживания селективно выбранных при помощи температурного контроля химических групп автомобильных бензинов. Адсорбция компонентов в ловушках должна быть обратимой.

Пример — Типичная последовательность, например, следующая:

- сначала спирты и высококипящие ароматические углеводороды адсорбируют в ловушке (сульфатная колонка I). Оставшиеся ароматические углеводороды отделяют от других компонентов на полярной колонке (например, OV 275);

- эфиры отделяют от оставшейся фракции на другой ловушке (сульфатная колонка II);

- олефины отделяют от насыщенных углеводородов на олефиновой ловушке (например, с использованием соли серебра) в две ступени. Это необходимо вследствие недостаточной эффективности таких ловушек при удерживании большого количества бутенов или олефиновых углеводородов.

Если эффективность ловушки достаточная для концентрации олефинов, разделение может быть осуществлено в одну ступень;

- оставшиеся насыщенные углеводороды разделяют на парафины и нафтены в соответствии с числом их углеродных атомов на колонке с молекулярными ситами 13X;

- эфиры, элюируемые из ловушки (сульфатная колонка II), разделяют и детектируют в соответствии с их температурами кипения;

- олефины десорбируют из олефиновой ловушки и гидрируют в колонке с платиной. Они разделяются и детектируются как соответствующие насыщенные компоненты на колонке с молекулярными ситами 13X;

- спирты и высококипящую ароматику элюируют из полярной колонки и ловушки (сульфатная колонка I), разделяют на неполярной колонке (например, OV 101 метилсиликон) и детектируют в соответствии с их температурами кипения.

Примеры типичных хроматограмм с порядком элюирования углеводородных групп показаны на рисунках В.1 и В.2 (приложение В).

7 Отбор проб

Отбор проб проводят ручным способом по ИСО 3170 или путем автоматического отбора проб из трубопроводов по ИСО 3171, или в соответствии с требованиями национальных стандартов, или по инструкциям для отбора проб автомобильных бензинов.

8 Проведение испытания

8.1 Подготовка аппаратуры к выполнению испытаний

Подготавливают аппаратуру в соответствии с инструкцией изготовителя.

8.2 Подготовка образца калибровочного раствора

Охлаждают образец для предотвращения потерь от испарения. Переносят достаточную часть образца в виалу (5.2) и сразу же герметично закрывают виалу фторопластовым колпачком.

Образец должен быть охлажден до температуры от 0 °С до 5 °С.

8.3 Объем анализируемого образца калибровочного раствора

Объем образца должен быть таким, чтобы не снизить эффективность колонок и не выйти за пределы линейности детектора.

Примечание — Объем образца, равный 0,1 мкл, является удовлетворительным.

8.4 Проверка аппаратуры и условий анализа

Вводят калибровочный раствор (5.3) и проверяют правильность параметров прибора, время выхода отдельных пиков и групп. Если они неправильные, регулируют аппаратуру по инструкции производителя и снова вводят калибровочный раствор.

Следует обратить особое внимание на такие компоненты, как бензол, олефины и оксигенаты, границы разделения которых на селективных колонках достаточно близки. Необходимо правильно идентифицировать кислородсодержащие компоненты. Рекомендуется для идентификации неизвестных оксигенатов использовать калибровочные растворы, содержащие в чистом виде интересующие компоненты. В приложении В специально для оксигенатов приведены несколько хроматограмм, времена их элюирования и возможный их разброс.

8.5 Обоснованность результатов

Анализируют полученные результаты испытания калибровочного раствора, сравнивая их с известными значениями контрольной смеси (смеси для проверки работы хроматографа). Абсолютное расхождение между этими данными не должно превышать значения воспроизводимости, приведенные в разделе 11.

Рекомендуется анализировать калибровочный раствор еженедельно для проверки правильности работы оборудования.

Калибровочный раствор должен содержать компоненты в количестве, близком аналогичным компонентам в анализируемом образце испытуемого топлива. Проверку аппаратуры следует проводить при анализе любого нового компонента.

8.6 Подготовка анализируемого образца испытуемого топлива

Подготовку анализируемого образца осуществляют по 8.2 и 8.3.

8.7 Подготовка аппаратуры и условий испытания

Устанавливают аппаратуру в соответствии с 8.1 и проверяют в соответствии с 8.4. Проводят анализ испытуемого топлива.

9 Обработка результатов

9.1 Расчет массовых долей структурных групп (% масс.)

Для расчета используют площади пиков. Пики классифицируют в соответствии с их нахождением в группах по разделу 3. В таблицах 1 и 2 приведены относительные коэффициенты чувствительности структурных групп и кислородсодержащих соединений. После корректировки с помощью поправочных коэффициентов чувствительности массовую концентрацию всех структурных групп рассчитывают и нормализуют до 100 % масс. Структурные группы затем классифицируются по типу углеводородов и числу атомов углерода.

Если отдельные компоненты, например оксигенаты, определяют другими стандартными методами по [3]—[6], они должны быть исключены из общего расчета. В этом случае общая площадь нормализуется не до 100 %, а как 100 % минус отдельно рассчитанные компоненты. Это значение должно быть отражено в отчете.

Рассчитывают теоретические относительные коэффициенты чувствительности $F_{RR,\,PG}$ (таблицы 1 и 2) для структурных групп с определенным числом атомов углерода (коэффициент чувствительности метана принят за 1) по следующей формуле

$$F_{RR,\,PG} = \frac{[(M_C n_C) + (M_H n_H)]\,0{,}7487}{M_C n_C}, \qquad (1)$$

где M_C — атомная масса углерода, равная 12,011;

n_C — число атомов углерода в структурной группе;

M_H — атомная масса водорода, равная 1,008;

n_H — поправочный коэффициент чувствительности метана, равный 1.

Для каждой структурной группы PG массовую долю w_{PG}, % масс., рассчитывают по следующей формуле

$$w_{PG} = \frac{100 A_{PG} F_{RR,PG}}{\sum_i (A_{PG,i} F_{RR,PG,i})}, \qquad (2)$$

где A_{PG} — общая скорректированная площадь для структурной группы PG.

Таблица 1 — Относительный коэффициент чувствительности для структурных групп

Число атомов углерода	Относительный коэффициент чувствительности $F_{RR,\,PG}$				
	н-Парафины и изопарафины	Нафтены	*н*-Олефины и изоолефины	Циклические олефины	Ароматика
3	0,916	—	0,916	—	—
4	0,906	—	0,906	—	—
5	0,899	0,874	0,899	0,874	—
6	0,895	0,874	0,895	0,874	0,811
7	0,892	0,874	0,892	0,874	0,820
8	0,890	0,874	0,890	0,874	0,827
9	0,888	0,874	0,888	0,874	0,832
10	0,887	0,874	0,887	0,874	0,837
11+	0,887	—	—	—	0,840

Таблица 2 — Относительный коэффициент чувствительности для оксигенатов

Оксигенаты	$F_{RR,\ PG}$*)
МТБЭ	1,33
ДИПЭ	1,32
ЭТБЭ	1,31
ТАМЭ	1,24
Метанол	3,80
Этанол	1,91
н-Пропанол	1,87
Изопропанол	1,74
н-Бутанол	1,55
Изобутанол	1,39
втор-Бутанол	1,39
трет-Бутанол	1,23
2-Метил-2-бутанол	1,40

* Относительный коэффициент чувствительности для оксигенатов определяется экспериментально.

9.2 Расчет объемных долей структурных групп (% об.)

Перевод из массовых долей в объемные осуществляют через плотности структурных групп. Значения плотности при 15 °С, выраженные в килограммах на кубический метр, для структурных групп представлены в таблице 3 и для оксигенатов — в таблице 4.

Объемные доли φ_{PG} структурных групп рассчитывают по следующей формуле

$$\varphi_{PG} = \frac{100 w_{PG} / \rho_{PG}}{\sum_i (w_{PG,i} / \rho_{PG,i})}, \quad (3)$$

где w_{PG} — массовая доля структурной группы PG, % масс.;

ρ_{PG} — плотность структурной группы PG, кг/м^3.

Таблица 3 — Плотность структурной группы при 15 °С

Число атомов углерода	Плотность* ρ_{PG}, кг/м^3				
	н-Парафины и изопарафины	Нафтены	*н*-Олефины и изоолефины	Циклические олефины	Ароматика
3	506,5	—	520,4	—	—
4	577,9	—	613,7	—	—
5	626,9	750,3	656,5	773,3	—
6	662,2	760,6	685,9	785,3	884,3
7	688,8	762,1	704,0	790,5	871,6
8	708,4	780,5	719,3	805,2	871,9
9	728,1	792,5	738,2	812,5	878,0
10	734,0	812,8	748,6	817,6	892,8
11+	759,0	—	—	—	894,4

* Плотность отдельных групп рассчитывают в соответствии с [7]. В смесях изомеров относительную плотность рассчитывают из их массовых долей в товарных бензинах.

Таблица 4 — Плотность оксигенатов при 15 °С

Оксигенаты	Плотность ρ_{PG}	Оксигенаты	Плотность ρ_{PG}
МТБЭ	745,3	Изопропанол	789,5
ДИПЭ	729,2	*н*-Бутанол	813,3
ЭТБЭ	745,6	Изобутанол	810,6
ТАМЭ	775,2	*втор*-Бутанол	805,8
Метанол	795,8	*трет*-Бутанол	791,0
Этанол	794,8	2-Метил-2-бутанол	813,5
н-Пропанол	813,3		

9.3 Расчет содержания общего кислорода (% масс.)

Рассчитывают содержание общего кислорода w_O как сумму i-х массовых долей кислорода всех идентифицированных кислородсодержащих соединений по следующей формуле

$$w_O = \sum_i \left(\frac{n_O M_O}{M_i} w_i \right), \quad (4)$$

где n_O — количество атомов кислорода в молекуле, обычно 1;

M_O — атомная масса кислорода;

M_i — молекулярная масса кислородсодержащих компонентов;

w_i — массовая доля i-го идентифицированного кислородсодержащего компонента в анализируемом образце, % масс.

Пример — Например, если в смеси присутствует только МТБЭ($C_5H_{12}O$), расчет содержания общего кислорода проводят следующим образом:

Атомные массы: углерода C 12,011

водорода H 1,008

кислорода O 16,000

$$w_O = \sum_i \left(\frac{n_O M_O}{M_i} w_i \right) = \frac{1 \cdot 16{,}000}{5 \cdot 12{,}011 + 12 \cdot 1{,}008 + 1 \cdot 16{,}000} = w_i = 0{,}1815 w_i$$

9.4 Представление результатов в соответствии со спецификацией на автомобильные бензины

Для подтверждения того, что автомобильный бензин соответствует спецификации, необходимо представить конкретные округленные или суммированные результаты испытания.

Представляют следующие результаты испытания:

- общее содержание насыщенных углеводородов, определенное путем суммирования процентов по объему парафинов, нафтенов и высококипящих полинафтенов;
- общее содержание олефинов, определенное путем суммирования процентов по объему олефинов и циклоолефинов;
- общее содержание ароматических углеводородов;
- содержание бензола в процентах по объему;
- содержание оксигенатов в процентах по объему;
- содержание общего кислорода рассчитывают по 9.3 в процентах по массе.

10 Оформление результатов

10.1 Результаты представляют в отчете в процентах по объему или процентах по массе (9.4) в соответствии со следующими требованиями:

- содержание насыщенных углеводородов с точностью до 0,1 %;
- содержание ароматических углеводородов с точностью до 0,1 %;
- содержание олефиновых углеводородов с точностью до 0,1 %;
- содержание бензола с точностью до 0,01 %;
- содержание оксигенатов с точностью до 0,01 %;
- содержание общего кислорода с точностью до 0,01 %.

11 Прецизионность

11.1 Общие положения

Прецизионность определена путем статистической обработки результатов межлабораторных испытаний в соответствии со стандартом [8]. Значения точности, рассчитанные по уравнениям, представленным в таблице 5, следует округлять до десятичных долей, как это указано в разделе 10.

11.2 Повторяемость

Расхождение между двумя результатами анализа, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных условиях на идентичном тестовом материале в течение дли-

тельного времени при корректном соблюдении всех условий метода, может отличаться от значений, приведенных в таблице 5, только в одном случае из 20.

11.3 Воспроизводимость

Расхождение между двумя единичными независимыми результатами испытаний, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях, на идентичном испытуемом материале при нормальном и правильном выполнении методов испытания, может превышать значения, приведенные в таблице 5, только в одном случае из 20.

Таблица 5 — Повторяемость и воспроизводимость

Компонент или группа	Повторяемость r, % (V/V)*	Воспроизводимость R, % (V/V)*
Насыщенные углеводороды	0,5	1,6
Ароматика	$0{,}0095X + 0{,}1952$	$0{,}0450X + 0{,}1384$
Олефины	$0{,}0185X + 0{,}1415$	$0{,}1176X + 0{,}5118$
Бензол:		
для $w_{бензола} \geq 0{,}8$ %	$0{,}0147X + 0{,}0031$	$0{,}0777X - 0{,}0250$
для $w_{бензола} < 0{,}8$ %	0,02	0,04
Кислородсодержащие компоненты (оксигенаты)	$0{,}0193X + 0{,}0024$	$0{,}0251X + 0{,}3515$

* X — среднее значение двух сравниваемых результатов.

Примечание 1 — Воспроизводимость для изопропанола может быть выше, чем для других компонентов. При наличии двойных пиков необходимо идентифицировать оба пика (4.2, предупреждение). Повторяемость указывает на то, что наибольшая точность может быть получена при сравнивании отношения воспроизводимости к повторяемости (R/r) с таким же отношением для изобутанола. Ссылку можно сделать также на [9], в котором приводится отчет о научно-исследовательской работе CEN.

Примечание 2 — Разброс воспроизводимости для метанола является более высоким, чем можно ожидать при такой сходимости. Вследствие того, что метанол является активным компонентом, необходимо проявить осторожность при отборе пробы и собственно работе с предварительной колонкой. Ссылку можно сделать также на [9], в котором приводится отчет о научно-исследовательской работе CEN.

12 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать:

a) ссылку на настоящий стандарт;
b) тип или полную идентификацию испытуемого продукта;
c) используемый метод отбора проб (раздел 7);
d) результаты испытания (раздел 10);
e) при необходимости начальную количественную обработку результатов (9.1);
f) любое отклонение от настоящего стандарта , при соглашении или в других случаях;
g) время проведения испытания.

Приложение А
(справочное)

Технические характеристики оборудования

Технические характеристики конкретных колонок представлены в таблице А.1. Оборудование для испытания должно быть подготовлено в соответствии с информацией, приведенной в настоящем приложении, при этом должны быть соблюдены все необходимые нормы, изложенные в технической инструкции поставщика оборудования.

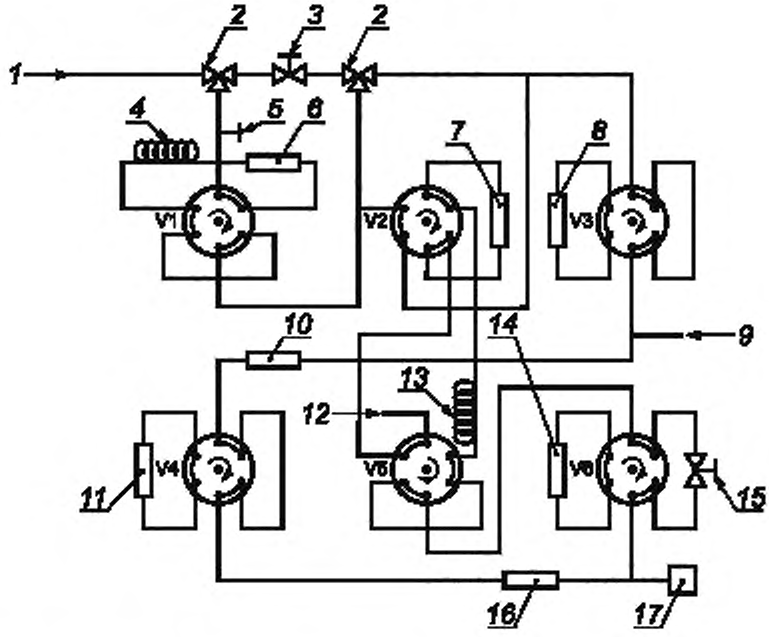
Таблица А.1 — Примерные технические характеристики колонки

Наименование	Длина, см	Внутренний диаметр, мм	Фаза	Описание
Сульфатная колонка I	30	2	50 % сульфата на Хромосорбе 750*, 80—100 меш	Абсорбция спиртов и высококипящей ароматики
Полярная колонка	270	2	30 % OV 275 на Хромосорбе ПАУ, 60—80 меш	Разделение алифатических и ароматических соединений
Неполярная колонка	1500	0,53	5 мкм OV 101 метилсиликон	Элюирование ароматики
Колонка с молекулярными ситами 13Х	170	1,7	3 % молекулярные сита 13Х на Хромосорбе 750, 80—100 меш	Разделение парафинов и нафтенов
Сульфатная колонка II	30	3	50 % сульфата на Хромосорбе 750, 80—100 меш	Адсорбция эфиров
Ловушка для олефинов	30	3	8 % соли серебра на силикагеле, 80—100 меш	Адсорбция олефинов
Колонка с Порапаком**	90	2	Порапак Р**, 80—100 меш	Элюирование ароматики, спиртов и эфиров
Реактор для гидрогенизационного катализа	5,5	1,7	2 % платины на окиси алюминия	Гидрогенизация ненасыщенных соединений

* Хромосорб является торговым наименованием продукта, производимого Johns-Manville Corp. Эта информация дана для удобства пользователя этого документа и не является основанием для подтверждения ИСО наименования продукта. Аналогичные продукты других производителей могут быть использованы, если они имеют такие же результаты.

** Порапак является торговым наименованием продукта, производимого Water Associates,Inc. Эта информация дана для удобства пользователя этого документа и не является основанием для подтверждения ИСО наименования продукта. Аналогичные продукты других производителей могут быть использованы, если они имеют такие же результаты.

Типичная схема оборудования представлена на рисунке А.1.



V1—V6 — клапаны переключения колонки/байпасный клапан; *1* — впуск; *2* — 3-ходовой клапан; *3* — игольчатый клапан; *4* — колонка OV 275; *5* — инжекторы; *6* — фор-колонка; *7* — ловушка для спиртов и эфиров; *8* — ловушка для олефинов; *9* — подача водорода; *10* — колонка; *11* — молекулярные сита 5А; *12* — обратная продувка; *13* — неполярная колонка; *14* — колонка с Порапаком; *15* — байпасный клапан; *16* — молекулярные сита 13Х; *17* — пламенно-ионизационный детектор

Рисунок А.1 — Типичная схема оборудования

Приложение В
(справочное)

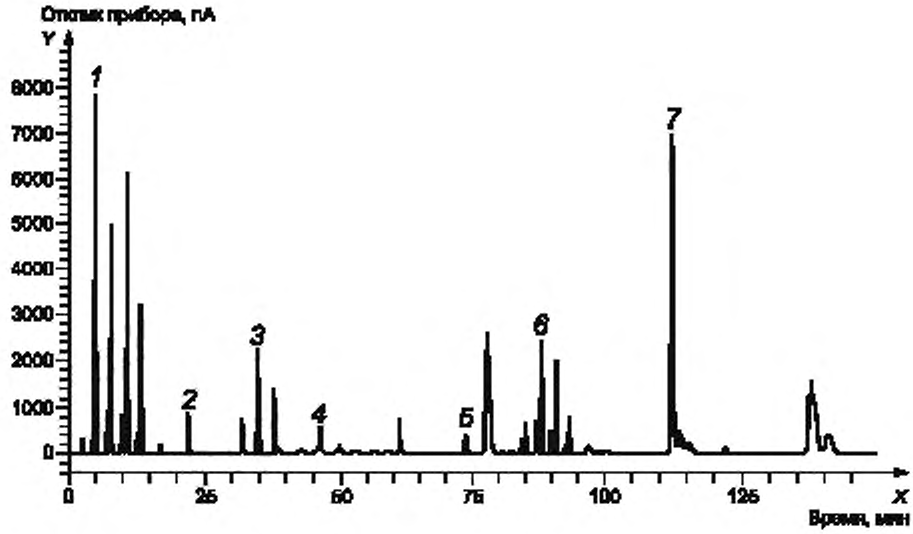
Примеры типичных хроматограмм

На рисунках В.1 и В.2 представлены хроматограммы типичного элюирования в определенном порядке фракций углеводородов, как указано в 4.3. На рисунке В.3 более детально показано элюирование этанола перед ароматическими углеводородами C_9.

Ссылка может быть также дана на [9], в котором приводится отчет о научно-исследовательской работе CEN или рабочая инструкция для дополнительной расшифровки хроматограмм.

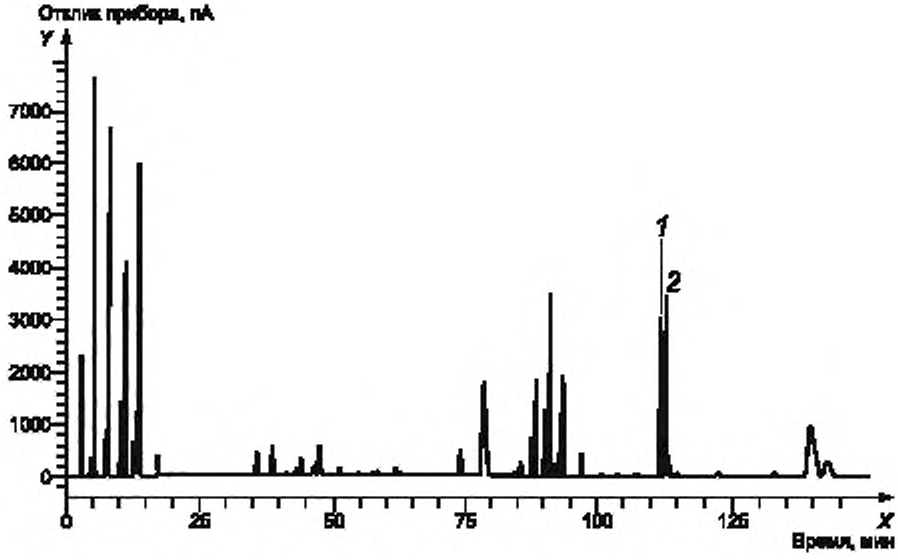
Если сульфатная колонка II имеет высокую температуру разделения, часть компонента (МТБЭ, ЕТБЭ) может элюировать из колонки и оставаться (частично) в олефиновой ловушке. Эфиры затем элюируют как олефины C_4. Это показано на рисунке В.4*a* — при температуре разделения 125 °С и на рисунке В.4*b* — при температуре разделения 115 °С.

Если сульфатную колонку используют при низкой температуре разделения, не все компоненты эфира (в основном, возможно ТАМЭ) элюируют из колонки, но в первую очередь будут элюировать ароматические фракции. Если ТАМЭ присутствует, он может выходить на заднем фронте пика бензола, как это показано на рисунке В.5.



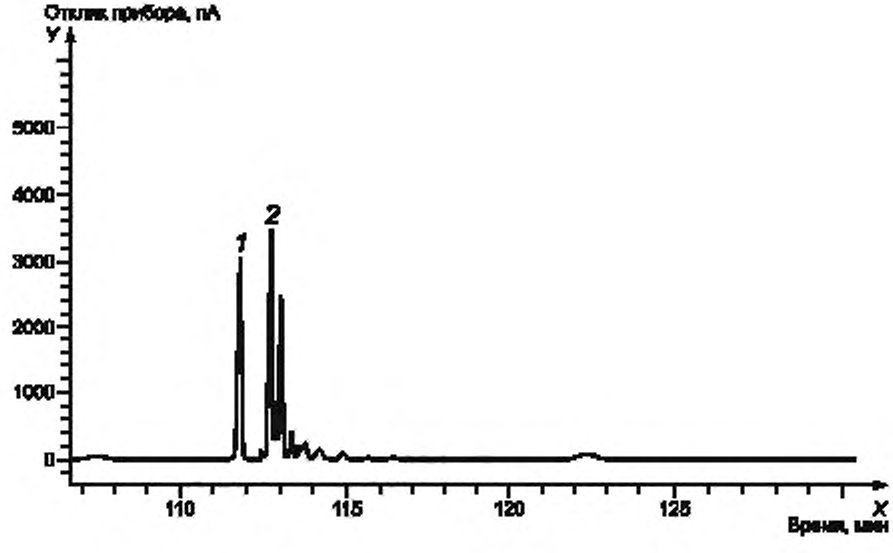
1 — легкие насыщенные углеводороды от C_3 до C_5; *2* — МТБЭ, *3* — олефины от C_4 до C_6; *4* — тяжелые насыщенные углеводороды от C_7 до C_{10}; *5* — бензол; *6* — олефины; *7* — ароматика

Рисунок В.1 — Типичная хроматограмма автомобильного бензина, содержащего МТБЭ



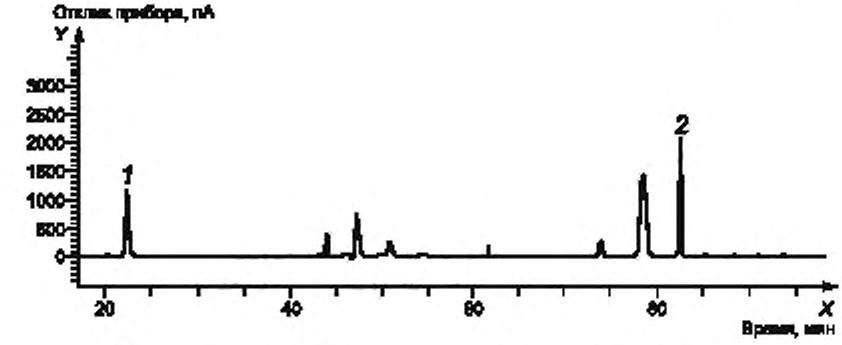
1 — этанол, который элюирует на 111,7 минуте; *2* — ароматика C_9

Рисунок В.2 — Типичная хроматограмма автомобильного бензина, содержащего этанол

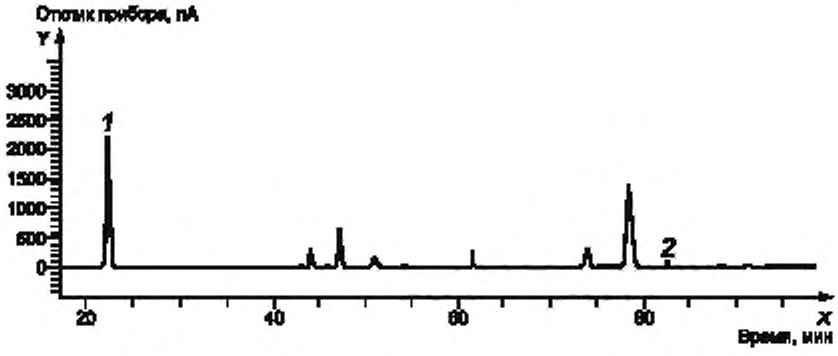


1 — этанол, который элюирует на 111,7 минуте, *2* — ароматика C_9

Рисунок В.3 — Увеличенный отрезок рисунка В.2, который демонстрирует выход этанола



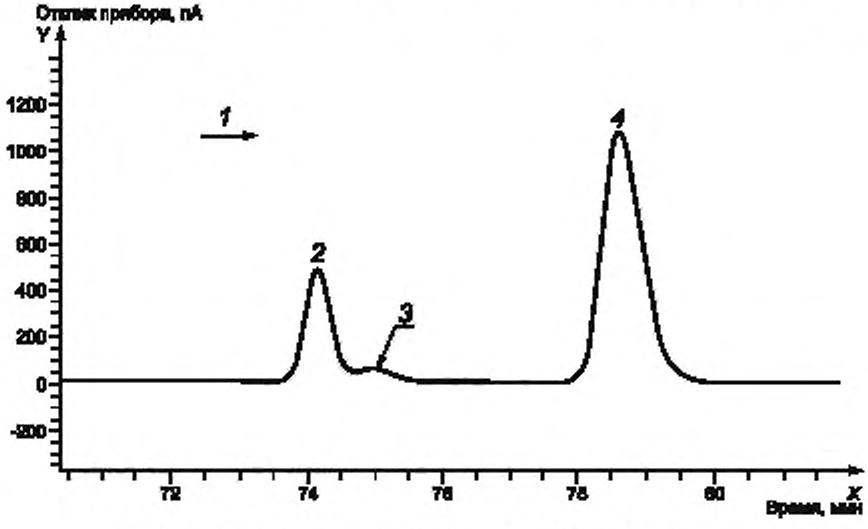
a — Хроматограмма разделения этанол/спирт при температуре 125 °С



b — Хроматограмма разделения этанол/спирт при температуре 115 °С

1 — МТБЭ; *2* — олефины C_4

Рисунок В.4 — Взаимодействие эфира с сульфатной колонкой II при высокой температуре разделения



1 — ароматическая фракция; *2* — бензол; *3* — ТАМЭ; *4* — толуол

Рисунок В.5 — Взаимодействие эфира с сульфатной колонкой I при низкой температуре разделения

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам)

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 3170:2004	NEQ	ГОСТ 2517—85 «Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб»
ИСО 3171:1988	NEQ	ГОСТ 2517—85 «Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб»
Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов: NEQ — неэквивалентные стандарты.		

Библиография

[1] EN 228, Automotive fuels — Unleaded petrol — Requirements and test methods

[2] ASTM D 6839-02, Standard Test Method for Hydrocarbon Types, Oxygenated Compounds and Benzene in Spark Ignition Engine Fuels by Gas Chromatography, 2002

[3] EN 1601, Liquid petroleum products — Unleaded petrol — Determination of organic oxygenate compounds and total organically bound oxygen content by gas chromatography (O-FID)

[4] ASTM D 4815, Standard Test Method for Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl Alcohol and C_1 to C_4 Alcohols in Gasoline by Gas Chromatography

[5] EN 13132, Liquid petroleum products — Unleaded petrol — Determination of organic oxygenate compounds and total organically bound oxygen content by gas chromatography using columm switching

[6] ASTM D 5599, Standard Test Method for Determination of Oxygenates in Gasoline by Gas Chromatography and Oxygen Selective Flame Ionization Detection

[7] Zusammensetzung von Ottokraftstoffen aus Deutschen Raftinerien, DGMK-Forschugsbericht 502

[8] ISO 4259, Petroleum products — Determination and application of precision data in relation to methods of test

[9] prEN/TR 15745, Liquid petroleum products — Determination of hydrocarbon types and oxygenates via multidimensional gas chromatography method — Round robin research report

[10] EN 14517.2004, Liquid petroleum products — Determination of hydrocarbon types and oxygenates in petrol — Multidimensional gas chromatography method

УДК 621.892:543:006.354 ОКС 75.080 Б29 ОКСТУ 0209

Ключевые слова: бензин, газохроматографический метод, насыщенные, олефиновые, ароматические углеводороды; бензол, кислородсодержащие, общий кислород

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 11.10.2011. Подписано в печать 12.12.2011. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 1,95. Тираж 146 экз. Зак. 1237.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru