ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

Мұнай өнімдері
ҚАЙНАУ ШЕГІНІҢ ТАРАЛУЫН АНЫҚТАУ
Газды хромотография әдісі

Нефтепродукты
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛОВ КИПЕНИЯ
Метод газовой хроматографии

ҚР СТ ИСО 3924-2011

ISO 3924:2010(e) Petroleum products – Determination of boiling range distribution – Gas chromatography method (IDT)

Ресми басылым

Қазақстан Республикасы Индустрия және жаңа технологиялар министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитеті (Мемстандарт)

Астана

gost.e-ecolog.ru

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

Мұнай өнімдері

ҚАЙНАУ ШЕГІНІҢ ТАРАЛУЫН АНЫҚТАУ

Газды хромотография әдісі

ҚР СТ ИСО 3924-2011

ISO 3924:2010(e) Petroleum products – Determination of boiling range distribution – Gas chromatography method (IDT)

Ресми басылым

Қазақстан Республикасы Индустрия және жаңа технологиялар министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитеті (Мемстандарт)

Астана

Алғысөз

1 «Мұнай және газ ақпараттық талдау орталығы» Акционерлік қоғамы **ӘЗІРЛЕДІ**

№ 58 «Мұнай, газ, олардың өңделген өнімдері, материалдар, мұнай, мұнайхимия және газ өнеркәсібіне арналған жабдық пен құрылыс» стандарттау жөніндегі техникалық комитеті **ЕНГІЗДІ**

2 Қазақстан Республикасы Индустрия және жаңа технологиялар министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитеті төрағасының 2011 жылғы 11 қазанда № 535-од бұйрығымен **БЕКІТІЛІП ҚОЛДАНЫСҚА ЕНГІЗІЛДІ**

3 Осы стандарт ISO 3924:2010 «Petroleum products – Determination of boiling range distribution – Gas chromatography method» (Мұнай өнімдері – Қайнау шегінің таралуын анықтау. Газ хроматографиясының әдісі) халықаралық стандартымен бірдей, мемлекеттік және орыс тілдеріндегі мәтін ресми болып табылады.

Халықаралық стандартты ISO/TC 28 «Мұнай өнімдері және майлау материалдары» Техникалық комитетімен бірлесіп – «Газдың жасалуы және сұйық отын, майлау материалдары және шығу тегі синтетикалық және биологиялық мұнай тектес өнімдері» Стандарттау жөніндегі (ЕКС) Еуропа комитетінің 19 ISO/TC Техникалық комитеті әзірледі.

Стандарттың «Нормативтік сілтемелер» бөлігінде және мәтінінде сілтемелік халықаралық стандарттар өзектендірілген.

Мемлекеттік (мемлекетаралық) стандарттардың сілтемелік халықаралық стандарттарға сәйкестігі туралы мәліметтер қосалқы Д.А қосымшасында берілген.

Ағылшын тілінен (en) аударылған.

Сәйкестік дәрежесі – бірдей (IDT)

4 БІРІНШІ ТЕКСЕРУ МЕРЗІМІ 2016 жыл
ТЕКСЕРУ КЕЗЕҢДІЛІГІ 5 жыл

5 АЛҒАШ РЕТ ЕНГІЗІЛДІ

Осы стандартқа енгізілетін өзгерістер туралы ақпарат «Стандарттау жөніндегі нормативтік құжаттар» сілтемесінде, ал өзгерістер мен түзетулер мәтіні - «Мемлекеттік стандарттар» ай сайынғы ақпараттық сілтемелеріне жарияланады. Осы стандарт қайта қаралған (ауыстырылған) немесе жойылған жағдайда тиісті ақпарат «Мемлекеттік стандарттар» ақпараттық сілтемесіне жарияланады

Осы стандарт Қазақстан Республикасы Индустрия және жаңа технологиялар министрлігі Техникалық реттеу және метрология комитеті рұқсатынсыз ресми басылым ретінде толықтай немесе бөлшектеліп басылып шығарыла, көбейтіле және таратыла алмайды

Мазмұны

1 Қолданылу саласы.....1
2 Нормативтік сілтемелер.....1
3 Терминдер және анықтамалар 2
4 Жалпы ереже.....2
5 Реагенттер мен материалдар.....2
6 Қолданылатын жабдық.....4
7 Сынамалар іріктеу.....7
8 Аппаратты дайындау 7
9 Өлшемдеу (тексеру әдістемесі).....11
10 Талдауды орындау процедурасы 13
11 Есептеулер 14
12 Нәтижелерді бейнелеу 15
13 Нәтижелер қателігі 15
14 Сынақ есебі.....16
А қосымшасы (ақпараттық) ISO 3405 балама деректерін есептеу.....17
В қосымшасы (ақпараттық) Жедел талдау әдісі 19
С қосымшасы (ақпараттық) Циклдік алкандардың қайнау нүктелері.....21
Библиография.....25
Д.А қосымшасы (ақпараттық) Мемлекеттік стандарттардың халықаралық стандарттарға (халықаралық құжаттарға) сәйкестігі туралы мәліметтер.....26

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

Мұнай өнімдері
ҚАЙНАУ ШЕГІНІҢ ТАРАЛУЫН АНЫҚТАУ
Газды хроматография әдісі

Енгізілген күні 2012-07-01

1 Қолданылу саласы

Осы стандарт мұнай өнімдерінің қайнау шегінің таралуын анықтау әдісін белгілейді. Осы стандарт соңғы қайнау нүктесі 538 °С болатын немесе одан төмен атмосфералық қысым кезінде мұнай өнімдеріне және фракцияларға қолданылады. Осы стандарт бензинді және оның құрамдастарын сынауға қолданылмайды. Аталған әдіс 55 °С-тан астам және қоршаған орта температурасы кезінде сынамаларды іріктеу үшін будың жеткілікті төмен қысымымен қайнау ауқымы бар мұнай өнімдерімен шектеледі.

Осы стандарт 10 %-ға дейін биодизелі бар сынамаларға қолданылады.

ЕСКЕРТПЕ Осы стандарттың мақсаты үшін «%» *(м/м)»* термині материалдардың салмақтық үлесі үшін қолданылады.

2 Нормативтік сілтемелер

Осы стандартты қолдану үшін мынадай сілтемелік нормативтік құжаттар қажет:

ISO 3170:2004* Petroleum liquids – Manual sampling (Мұнай өнімдері. Сынамаларды іріктеудің қол әдісі);

ISO 3171:1988* Petroleum liquids – Automatic pipeline sampling (Мұнай өнімдері. Сұйық көміртектер. Сұйық көмірсутектер. Құбырлардан сынамаларды автоматты іріктеу);

ISO 3405:2000* Petroleum products – Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure (Мұнай өнімдері. Атмосфералық қысым кезінде фракциялық құрамды анықтау әдісі);

ISO 4259:2006* Petroleum products – Determination and application of precision data in relation to methods of test (Мұнай өнімдері. Сынақтардың нақты әдістерін анықтау және көрсеткіштерін қолдану).

ЕСКЕРТПЕ Осы стандартты пайдалану кезінде сілтемелік стандарттар мен жіктеуіштердің қолданысын ағымдағы жылдағы жай-күйі бойынша жыл сайын басылып шығарылатын «Стандарттау жөніндегі нормативтік құжаттар сілтемесі» ақпараттық сілтемесі бойынша және ағымдағы жылда жарияланған тиісті ай сайын басылып шығарылатын ақпараттық сілтемелер бойынша тексерген дұрыс. Егер сілтемелік құжат ауыстырылса, (өзгертілсе), онда осы стандартты пайдалану кезінде ауыстырылған (өзгертілген) стандартты басшылыққа алу керек. Егер сілтемелік құжат ауыстырусыз жойылса, онда оған сілтеме берілген ереже осы сілтемені қозғамайтын бөлікте қолданылады.

* ҚР СТ 1.9 сәйкес қолданылады

Ресми басылым

3 Терминдер мен анықтамалар

Осы стандартта тиісті анықтамаларымен бірге мынадай терминдер қолданылады:

3.1 Қайнаудың бастапқы нүктесі (ҚБН) (initial boiling point (IBP)): Ұстап тұрған уақытқа сәйкес келетін температура, ол кезде шың нүктесіндегі сынама саны сынамадағы анықталатын компонент көлемінен 0,5 % тең.

3.2 Қайнаудың соңғы нүктесі (ҚСН) (final boiling point (FBP)): Ұстап тұрған уақытқа сәйкес келетін температура, ол кезде шың нүктесіндегі сынама саны сынамадағы анықталатын компонент көлемінен 99,5 % тең.

3.3 Ағын жылдамдығы (slice rate): Талдау жүргізу кезінде хроматографиялық детектордың кейінгі (ұқсас) көрсеткіштерінде біріккен қабаттардың бір бірлігі уақытында пайда болатын сан.

ЕСКЕРТПЕ Қабаттар саны Гц-да көрсетіледі (мысалы, қабаттар саны секундына).

4 Жалпы ереже

Көміртекті өсу дәрежесі бойынша олардың қайнау нүктесін бөліп тұратын бағанаға сынама енгізіледі. Бағана температурасы өндіру жылдамдығы кезінде өседі және талдау аралығында хроматограмма алаңына жазылады. Қайнау температурасы бірдей сынау жағдайында алынған сынама қайнауының күтілетін диапазонын жабатын көміртектің белгілі қоспасы үшін қисық бөліктен уақыт осіне қатысты белгіленеді. Бұл мәліметтен қайнау шегінің таралуы есептелінеді.

А қосымшасында осы стандарт бойынша анықталатын газ хроматографиясы көмегімен қайнау шегінің таралуын талдау негізінде физикалық дистилляцияны есептеу үшін корреляционды үлгі берілген.

В қосымшасында балама, өте тез талдаулар сипатталады.

5 Реагенттер мен материалдар

5.1 Бағаналардың стационарлық фазасы, полярлы емес, онда абсорбент қайнаудың шыңды нүктелерінде алынып тасталуы тиіс.

ЕСКЕРТПЕ Мына материалдар сұйық фазаларда ойдағыдай қолданылды:
a) саптамалы бағаналар үшін:
- UC-W98 силиконды толтырылмаған резеңке;
- GE-SE-30 силиконды толтырылмаған резеңке;
- OV-1 силиконды толтырылмаған резеңке;
- OV-101 силиконды толтырылмаған резеңке.
b) капиллярлы бағаналар үшін:
- полидиметилсилоксан.

5.2 Қызуға төзімді кірпіштен немесе хроматографиялық диатомитті жерден жасалған **саптамалы бағаналарға арналған қатты негіз**

Негізге арналған жүктеме мен бөлшектер өлшемі талдау жүргізу уақытына және оңтайлы рұқсат беруге мүмкіндік беру тиіс.

ЕСКЕРТПЕ Негізге барынша жарамды жүктеме 3 %-дан 10 %-ға дейінгі жүктеме болып табылады.

5.3 Газ-тасымалдаушы жылу өткізу детекторларында пайдалану үшін гелий және сутекті қамтуы тиіс. Әйтпесе жалынды иондау детекторларында пайдалану үшін азот, гелий немесе аргон қамтылуы тиіс.

5.4 C_5 - тен C_{44} - дейінгі диапазондағы көмірсутектердің дәл өлшенген қоспаларынан тұратын және күкірт көміртегінде ерітілген (5.6) **бөліктеу қоспасы.**

n-алкандарының келесі қоспасы мынадай сынамалардың көбіне сәйкес келеді деп мойындалған: C_5, C_6, C_7, C_8, C_9, C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}, C_{20}, C_{24}, C_{28}, C_{32}, C_{36}, C_{40}, C_{44}. Бұл қоспада қайнау нүктесі компоненттерінің кемінде бірінде сынаманы қайнату басындағы температурадан төмен болуы тиіс және қайнау нүктесі компоненттерінің кемінде бірінен сынаманы қайнату соңындағы температурадан жоғары болуы тиіс. Алкандардың қайнау нүктесі 1-кестеде көрсетілген.

1-кесте – Қалыпты алкандардың қайнау нүктелері

Көміртек саны	Қайнау нүктесі, °С	Көміртек саны	Қайнау нүктесі, °С
C_2	-89	24	391
C_3	-42	25	402
C_4	0	26	412
C_5	36	27	422
C_6	69	28	431
C_7	98	29	440
C_8	126	30	449
C_9	151	31	458
C_{10}	174	32	466
C_{11}	196	33	474
C_{12}	216	34	481
C_{13}	235	35	489
C_{14}	254	36	496
C_{15}	271	37	503
C_{16}	287	38	509
C_{17}	302	39	516
C_{18}	316	40	522
C_{19}	330	41	528
C_{20}	344	42	534
C_{21}	356	43	540
C_{22}	369	44	545
C_{23}	380		
C_{11}			

ЕСКЕРТПЕ Саптамалы бағаналардың соңғы концентрациясы күкіртті көміртек қоспасының көлеміне 10 бөлшектен күкіртті көміртек көлеміне 100 бөлшекке дейін, ал капиллярлы бағаналар үшін шамамен күкіртті көміртек қоспасының көлеміне 1 бөлшектен күкіртті көміртек көлеміне 100 бөлшекке дейін болуы ұсынылады.

Егер тестілік сынамада хроматограф көмегімен сәйкестендіруге мүмкін *n*-алкандарының айтарлықтай саны болса, онда мұндай *n*-алкандар градуирлі қисық қайнаудың ішкі (шынды емес) нүктесі ретінде пайдаланылуы мүмкін. Шындық

мағыналарды сәйкестендіруді растау үшін градуинді қоспаны қосу ұсынылады. Шыңдық мәндер идентификациясын растау үшін өлшемдеу қоспасын қолдану ұсынылады.

5.4 сәйкес бағанашыққа берілген саны бойынша емес пропан және бутан қосуға болады. Бұны газды мөлшерлеуге арналған шприц арқылы өлшемдеу қоспасы болатын, жарғақпен мөр басылған шыны ыдысқа газтәрізді көмірсутек көпіршіктерінің шамалы мөлшерін енгізу арқылы жапсауға болады.

5.1 көрсетілген орталарды қоспағанда, қозғалмайтын ортаны (фаза) пайдаланған кезде сондай-ақ бағанашықтан қоспа қайнау нүктелерінің тәртібіне сәйкес бөлінуі үшін, 0-ксилол, n-бутилбензол, 1,3,5-үш-изопропилбензол, n-децилбензол және n-тетрадецилбензол сияқты алкилбензолдың шамалы мөлшерінің қайнау нүктесінде ұсталу уақытын тексеру қажет (С қосымшасын қараңыз).

5.5 ASTM № 1 газойл эталоны болуға тиіс **бастапқы эталондық материал**.

5.6 Күкіртсутек, реактив класы.

6 Қолданылатын жабдық

6.1 Хроматограф

Мынадай пайдалану сипаттамалары болатын кез келген газ хроматографы қолданылуы мүмкін.

6.1.1 Детекторлық құрылғы (детектор), жалынды-иондағыш немесе жылу өткізгіштігі бойынша.

Детектордың осы стандартқа сәйкес және 8.3 көрсетілген сияқты рұқсат беру кем болмайтын толық межеліктің 10%-ынан кем болмайтын шыңдық мәні болатын 1,0% (*м/м*) көлеміндегі додеканның массалық үлесін анықтау үшін жеткілікті сезгіштігі болуға тиіс. Детектордың орнықты жұмысы жоғарыда берілген сезгіштік жағдайлары кезінде және сағатына 1%-ға қарағанда артық болмайтын бастапқы сызықтан ауытқитын кезде жетуге тиіс. Детектор бағанашықтың максималды температурасы кезінде үздіксіз жұмыс істейтін күйде болуға тиіс. Детектор бағанашықпен детектор және бағанашық арасында «салқын» нүктелерді пайда болдырмайтындай болып жалғануға тиіс.

Ескертпе Бағанашықтың қолданылатын максималды температурасына қарағанда жоғары температура кезінде жылу өткізгіштік бергішін пайдалану ұсынылмайды. Барынша жоғары температура кезінде пайдалану детектордың пайдаланылу мерзімін қысқартады және шудың артуына және көрсеткіштердің елеулі ауытқуларына ықпал етеді.

6.1.2 Берілетін температура ауқымында абсорбенттен сынаманы шығарып тастау операциялары және бастапқы қайнау нүктелері үшін 1 минуттан кем етпей ұстау уақытын белгілеу операцияларын бағдарламалауға жарамды **бағанашық температурасын бағдарламалары құрылғысы**.

Бағдарламалау жылдамдығы өлшемдеу қоспасындағы құрауыштардың әрқайсысы үшін 6 секундқа тең ұстау уақытын қайталау үшін өндірімді болуға тиіс бағдарламалау жылдамдығы (5.4 қараңыз).

Егер қайнау температурасы 93°С-тан аз болса, онда бағанашықтың бастапқы температурасы бөлме температурасынан төмен болуға тиіс. Дегенмен, қозғалмайтын фазаның сұйық күйін қамтамасыз ету үшін бағанашықтың төмен температурасын артық қолдануға жол бермеу қажет. Бағанашықтың бастапқы температурасы осы стандарттың

талаптарына сәйкес өлшемдеу қисығының қол жеткізу үшін соншалықты төмен болуға тиіс.

6.1.3 Сынаманы бүрку жүйесі бағанашықтың максималды қолжетімді температурасына балама температура кезінде жұмыстық күйде болуға тиіс немесе максималды талап етілетін температурадан аспайтын сынаманы енгізу кезіндегі температураны қоса алғанда, барлық бағанашықта бүрку операциясын қамтамасыз етуге тиіс.

Сынаманы бүрку жүйесі хроматографиялық бағанашықпен бүрку жүйесі және бағанашықтың өзінің арасында «салқын» нүктелер түзбей қосылуға тиіс.

6.2 Хроматографиялық бағанашық

Егер сынақ кезінде бөліну 1-кестеде берілген қайнау нүктелерінде жүретін болса, кез келген бағанашықтар қолданылуы мүмкін және бағанашықтың рұқсат ету қабілеті *R* минимум 3 сияқты теңеледі. Бағанашықты әдеттегі пайдалану жағдайлары 2 және 3 кестелерде берілген.

2-кесте – Саптама бағанашығына арналған стандарттық пайдалану жағдайлары

Саптама бағанашық саптамасы	Саптама бағанашыққа арналған мәндер	
	1	2
Бағанашықтың ұзындығы, м	0,7	0,5
Бағанашықтың сыртқы диаметрі, мм	3,2	0,5
Қозғалмайтын фаза	OV-101	UC-W98
Пайыздық қозғалмайтын фаза	5	10
Негізгі материал	G[a]	P[b]
Тесік өлшемі, мкм	80/100	80/100
Бағанашықтың бастапқы температурасы, °С	-40	-30
Бағанашықтың соңғы температурасы, °С	350	360
Бағдарламалау жылдамдығы, °С/мин	10	10
Газ-тасымалдағыш	Гелий	Азот
Газ-тасымалдағыштың ағыны, мин/мм	30	25
Детектор	FID	FID
Детектор температурасы, °С	370	360

2-кесте *(жалғасы)*

Саптама бағанашық саптамасы	Саптама бағанашыққа арналған мәндер	
	1	2
Сынаманы енгізуге арналған тесіктің температурасы, °С	370	350
Сынама өлшемі, мкл	0,5	1
[a] Хромосорб® G (AW-DMS) [b] Хромосорб® P (AW)[1)]		

6.3 Тіркегіш/график салғыш

Осы құрылғы хроматограмма графигін салу үшін қолданылды. Салу бағанашық-түтіктің 120 мм минималды ені болатын және 2 секундтан көп болмайтын уақыт кідірісімен 0 мВ бастап 1 мВ дейін деректерді жазып алатын потенциометрді қолданып жүргізілуі мүмкін. Балама ретінде потенциометрлік жазғыш құрылғыға қарағанда, сапасы жақсы және осындай графикалық бейнелеуді көрсетуге жарамды компьютер немесе басқа құрылғы қолданылуы мүмкін.

6.4 Біріктіргіш/компьютер

Бұл аппаратура хроматограммада жиынтық ауданды анықтау үшін қолданылады. Бұл үшін компьютерде немесе электронды біріктіргіште хроматографиялық деректер пайдаланылады. Біріктіргіш/компьютердің ұсталу уақытын және аласталған шыңдар ауданын өлшеуге арналған стандарттық хроматографиялық программалық қамтамасыз етуі болуға тиіс. Осы құрылғыға қосымша хроматограммадағы уақыт үзінділеріне қатысы бойынша аудандар бойынша детектордың ықпалдастық сигналын үнемі қалыптастыруға тиіс. Толық талдау үшін жиналған осы аудандардың үздіксіз бөліктері одан әрі өңдеу үшін сақталуға тиіс. Біріктіргіш/компьютердің электронды ауқымы детектор/электрметрдің желілік ауқымы шектерінде болуға тиіс. Жүйе сынаманы зерттеу ауданының тиісті учаскесінен бос жүріс ауданының бөлігін шегеріп тасауға жарамды болуға тиіс. Осы аудан базалық сызықтың кез келген ығыстыруларын түзету үшін сынамалардың кезекті талдаулары кезінде детектор сигналынан автоматты түрде шегеріліп тастала алады. Біріктірілген кейбір жүйелер сондай-ақ бос талдауларды сақтауға және сынамалардың кезекті талдауларынан автоматты шығарып тастауы мүмкін.

6.5 Ағын/қысым реттегіші

6.5.1 Саптама бағанашықты пайдаланған кезде хроматограф жұмыстық температураның ± 1% деңгейінде газ-тасымалдағыштың тұрақты шамасын ұстап тұруға жарамды үздіксіз ағын реттегішімен жабдықталуға тиіс.

6.5.2 Кең тесікті қылтүтік бағанашықты пайдаланған кезде хроматографта газ-тасымалдағыш ағынын реттегіш немесе енгізу тесігінде пайдаланылатын қысым реттегіші болуға тиіс.

6.6 Шағын шприц

Аталған құрылғы сынаманы хроматографқа енгізу үшін қолданылады.

Сынаманы енгізу қолмен сияқты автоматты түрде де жүргізіледі. Сынаманы автоматты түрде енгізу ол барынша дәл ұстап тұру уақытын беретіндіктен, барынша басым болып табылады.

7 Сынамалар іріктеу

Сынамалар ISO 3170 немесе ISO 3171 сәйкес процедураларды қолданып іріктеледі.

8 Аппаратты дайындау

8.1 Бағанашықты дайындау

8.1.1 Жалпы ережелер

6.2 талаптарын қанағаттандыратын бағанашық жасаудың кез келген әдістемесі қолданыла алады. Бағанашық табанында базалық сызықтан ығыстыруды азайту мақсатында, бағанашықты максималды жұмыстық температураға дейін жеткізу қажет (төменгі қабатта).

8.1.2 Саптама бағанашықтар

Сұйық фазаның 10% бастапқы жүктемесі болатын бағанашықтар үшін жарамды болып танылған шартты жай-күйіне дейін бағанашықты жеткізуге жол берілетін әдістеме. Әдістеме бағанашықта 12 сағаттан бастап 16 сағатқа дейін максималды температураны бір уақытта ұстап тұратын газ-тасымалдағышпен бағанашықты үрлеуді қамтиды.

8.1.3 Қылтүтік бағанашықтар

Қылтүтік бағанашықтар мынадай процедуралар қолданылып, шықтану күйіне дейін жеткізілуі мүмкін:

a) Бағанашықты өндірушінің нұсқаулықтарына сәйкес орнату және бағанашық пен детектордың газ ағынын баптау қажет. Жүйенің саңылаусыздығына көз жеткізу керек.

b) Қоршаған орта температурасында 30 минут бойы газ-тасымалдағышпен үрлеу керек. Содан соң түпкілікті пайдалану температурасына қол жеткізу және оны 30 минут бойы сақтау үшін, температураның өзгеру жылдамдығын температураның 5°C/мин бастап 10°C/мин дейін арттыру қажет.

c) Орнықты базалық сызықты алғанша, хроматографтың температуралық бағдарламасын бірнеше рет іске қосу керек (шығыс қисық).

Ескертпе Көптеген өндірушілер көлденең және химиялық байланысқан фазалары бар қылтүтік бағанашықтарды ұсынады және аталған фазалар әдетте алдын ала шықтану күйіне жеткізілген. Мұндай бағанашықтардың саптама бағанашықтарға қарағанда, кемуі біршама аз болады.

8.2 Хроматограф

Хроматограф пайдалануға өндірушінің нұсқаулықтарына сәйкес енгізіледі. Стандарттық пайдалану шарттары 2 және 3 кестелерде берілген.

Жалынды иондау детекторын пайдаланған кезде олар детектордың сезімталдық сипаттамаларын өзгертетіндіктен, жанып кеткен силикондар отығатын кезде детекторда түзілетін тұнбаларды жүйелі жою қажет.

Ескертпе Бұл В қосымшасында сипатталғандай, бақылау-өлшеу аспаптары арқылы жасалатын баптаусыз талдау уақытының қысқартылуы ықтимал.

3-кесте – Қылтүтік бағанашықтарға арналған стандарттық пайдалану шарттары

Қылтүтік бағанашық сипаттамасы	Қылтүтік бағанашыққа арналған мәндер		
	3	4	5
Бағанашық ұзындығы, м	7,5	5	10
Бағанашықтың ішкі диаметрі, мм	0,53	0,53	0,53
Қозғалмайтын фаза	DB-1	HP-1	HP-1
Қозғалмайтын фазаның қалыңдығы, мкм	1,5	0,88	2,65
Газ-тасымалдағыш	Азот	Гелий	Гелий
Газ-тасымалдағыштың шығыны, мин/мм	30	12	20
Бағанашықтың бастапқы температурасы, °С	40	35	40
Бағанашықтың соңғы температурасы, °С	340	350	350
Бағдарламалау жылдамдығы, °С/мин	10	10	15
Детектор	FID	FID	FID
Детектордың температурасы, °С	350	380	350
Инжектордың температурасы, °С	340	Төмен температуралы бағанашық үстінің типі	Бу түзу температурасымен бағдарланатын тип
Сынама саны, мкл	0,5	1	0,2
Сынама концентрациясы, % (м/м)	25	10	Қоспаларсыз

8.3 Бағанашықтың рұқсат ету қабілеті

Сынамалар үшін қолданылған жағдайларда өлшемдеу қоспасына талдау өткізу қажет. 1-суретте бейнеленген процедураны пайдалана отырып, t_1, t_2 максималды мәндері кезінде және y_1, y_2 ені кезінде және бұл (1) формуласында көрсетілгендей, шыңдық мәндер биіктігінің жартысы кезінде C_{16} бастап C_{18} дейінгі алкандардың шыңдық мәндері арасындағы уақыт негізінде рұқсат ету қабілетін R есептеу қажет:

$$R = \frac{2 \cdot (t_2 - t_1)}{1{,}699 \cdot (y_1 + y_2)}, \quad (1)$$

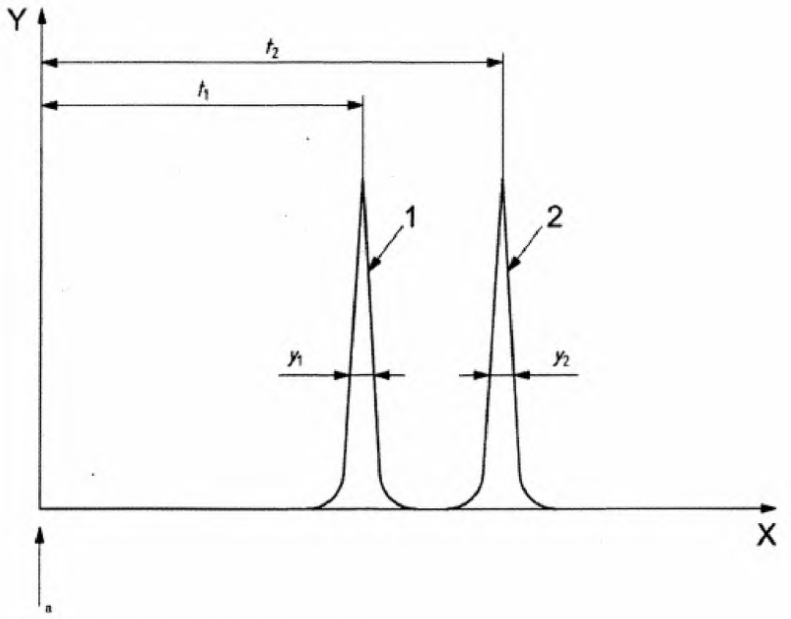
мұндағы t_1 – максималды шыңдық мән C_{16} үшін секундпен өрнектелетін ұстап тұру уақыты;

t_2 – максималды шыңдық мән C_{18} үшін секундпен өрнектелетін ұстап тұру уақыты;

y_1 – бұл шыңдық мәннің C_{16} биіктігінің жартысы кезінде секундпен өрнектелген ені;

y_2 – бұл шыңдық мәннің C_{18} биіктігінің жартысы кезінде секундпен өрнектелген ені.

(1) формула негізінде алынған рұқсат ету қабілеті, R, кем дегенде, 3-ке тең болуға тиіс.



мұндағы X – секундпен өрнектелген уақыт;
Y – тіркеу құрылғысының сезгіштігі;
1 – гексадекан;
2 – октадекан;
а – сынаманы енгізу.

1-сурет – Бағанашықтың рұқсат ету қабілеті

8.4 Детектордың сезгіштігін тексеру

Бұл әдіс детектордың мұнай көмірсутектеріне жауабының жекелеген құрауыштарына тура пропорционал екенін болжайды. Осы жағдайда жүйеде немесе операциялық параметрлерде өзгерістер пайда болатын кезде әр жолы және жүйені пайдалануға қосқан кезде тексеру қажет. Сынамалар үшін қолданылған шарттарды қолданып өлшемдеу қоспасына талдау жүргізу және (2) формуласын қолдана отырып, деканға қатысты әрбір алкан үшін сезгіштік коэффициентін F есептеу қажет:

$$F_n = \frac{m_n / A_n}{m_{10} / A_{10}}, \qquad (2)$$

мұндағы m_n - қоспадағы алканның массасы;
A_n - алкан шыңының ауданы;

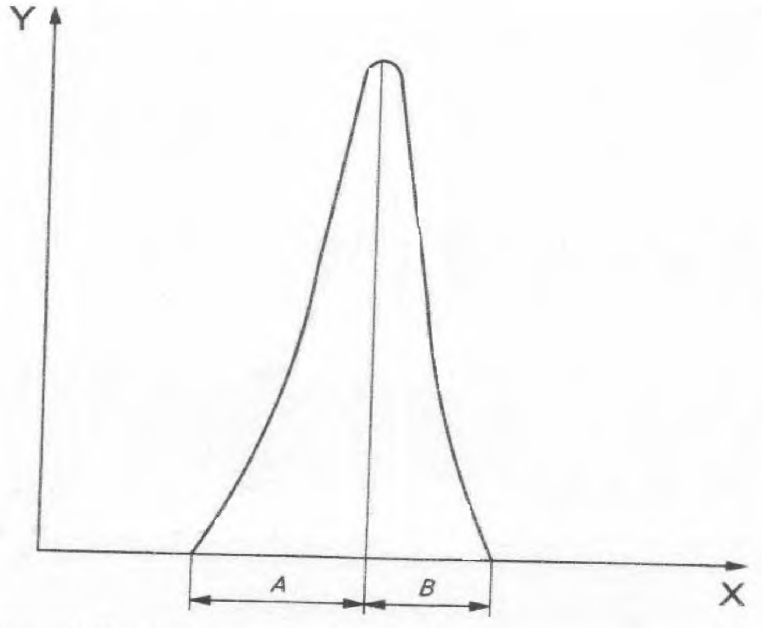
m_{10} – қоспадағы деканның массасы;

A_{10} – декан шыңының ауданы.

Әрбір алканның салыстырмалы сезгіштік коэффициенті $F_n \pm 0,1$ қарағанда, 1,0 ауытқымауға тиіс.

8.5 Шың ассиметриясы

Бұл 2-суретте көрсетілгендей, өлшемдеу қоспасында шыңдағы (A/B арақатынасы) ассиметрияны анықтау қажет.



мұндағы X - уақыт;
Y – жазғыш құрылғының сезгіштігі;
A - шыңдық нүкте биіктігінің 5%-ы кезіндегі шыңның алдыңғы бөлігінің ені;
B - шыңдық нүкте биіктігінің 5%-ы кезіндегі шыңның артық бөлігінің ені.

2-сурет – Шыңның ассиметриясы

Шыңның ассиметриясы 0,5 бастап 2,0 дейінгі ауқымда болуға тиіс. Егер шыңдық мәндер ассиметриясы аталған ауқым шегінен тыс болса, қажет болған кезде шыңдық мәндердің бұрмалануын болдырмау үшін, сұйытылған сынамалардың аздаған санын пайдалана отырып, өлшемдеу қоспасына талдау жүргізу керек.

Ескертпе Ассиметрия жиі бағанашықтағы сынаманы асқын жүктеу көрсеткіші болып табылады, соның нәтижесінде шыңның жоғарғы нүктесінде асқын жүктелмеген шыңдарға қатысы бойынша ығысу туындайды. Бағанашықты асқын жүктеу жағдайларында қандай нүктесін анықтаудағы қателік нәтижесі сияқты, ұстап тұру уақытының бұрмалануы ықтимал. Сұйық фаза бағанашықтың жүктелуі сынаманың рұқсат етілген өлшеміне тікелей әсері болады.

9 Өлшемдеу (тексеру әдістемесі)

9.1 Талдаудың тізбектілік хаттамасы

9.1.1 Максималды өндірімділікке қол жеткізу үшін талдау жүргізу тәртібін анықтау және оны басшылыққа алу қажет. Тәртіп пештің бастапқы температураға дейін салқындауын, тепе-теңдік орнатылу, сынаманы енгізу және жүйені іске қосу уақытын, талдауды және түпкілікті температураны ұстап тұру уақытын қамтуға тиіс.

9.1.2 Хроматографтың пайдалану талаптарына сәйкестігін тексерген соң, бағанашық температурасын максималдыға дейін бағдарламалау және оны белгілі бір уақыт ішінде ұстап тұру қажет. Содан соң талдаудың тізбектілік хаттамасына сүйене отырып, бағанашықты бастапқы старттық температураға дейін салқындату керек.

9.1.3 Бағанашықты салқындату және тепе-теңдікті белгілеу уақытында деректерді қабылдау үшін біріктіргіш/компьютер жүйесін дайындау қажет. Ұстап тұру кезінде немесе детектордың сезгіштігін өлшемдеу кезінде шыңдық мәндерді байқау режимін пайдалану керек. Сынамаларды анықтау және базалықтың сызықтың орнын толтыру үшін кеңістіктік біріктіру кесігінің режимін пайдалану керек. Аталған әдіс бойынша кесудің ұсынылатын жылдамдығы 1 Гц (минутына 1 кесу) құрайды.

9.1.4 Белгіленген уақытта хроматографқа өлшемдеу қоспасын немесе сынаманы енгізу қажет, не енгізуді жасамау керек (бос базалық сызық). Енгізу уақытында хроматографтың уақытша циклін және біріктіргіш/компьютермен деректерді қабылдау режимін іске қосу керек. Одан арғы барлық талдаулар, бос сынамалар және өлшемдеулер үшін талдау тізбектілігінің аталған тәртібін сақтау қажет.

9.2 Базалық сызықты конфлюэнтті талдау

Базалық сызықты конфлюэнтті (бос) талдауды аспапқа сынамалар енгізу жүргізілмеген күндерді қоспағанда, сынамаларды іріктеу техникасын пайдалана отырып, күніне бір реттен кем етпей өткізу қажет.

ЕСКЕРТПЕ Бос талдау бағанашықтың максималды температурасына жақындаған кезде хроматографиялық базалық сызықтың ұзару себебі бойынша қажет. Базалық сызықтың орнықтылығына әсер етеді: бағанашықтың ағуы, жарғақтың ағып кетуі, детектор температурасын бақылау, газ-тасымалдағыштың және газ-детектордың орнықтылығы, кемулер, бақылау-өлшеу аспаптарының ауытқулары.

Сынаманы талдау нәтижелерінен бос талдау нәтижелерін шегеріп тастаңыз және сынамаларсыз қабаты болатын барлық деректерді хроматограммалардан алып тастаңыз.

ЕСКЕРТПЕ Бос талдау бағанашықтың максималды температурасына байланысты, хроматографтың базалық сызығын көтерудің әдеттегі жағдайы уақытында қажет. Базалық сызықтың орнықтылығына мынадай факторлар әсер етеді: диафрагманың қалқуы, детектор температурасын бақылау, детектордағы газ ағындарының өзгермейтіндігі, газ-тасымалдағыш-газ детекторы ағынының өзгермейтіндігі, аспап көрсеткіштерінің кемуі және ығуы.

Базалық сызықтың орнықтылық көрсеткіштерін тіркеу үшін, бос талдауларды кезеңдік өткізу қажет.

9.3 Қайнау нүктелерін өлшемдеу қисығымен ұстап тұру уақытын салыстыру

9.3.1 Қайнау нүктелерін өлшемдеу қисығымен ұстап тұру уақытын талдау, кем дегенде, сынақ өткізген кезде әр жолы жүргізілуге тиіс. Талдаудың тізбектілік хаттамасына сәйкес, хроматографқа өлшемдеу қоспасының тиісті мөлшерін (0,2 мкл бастап 2,0 мкл дейін) енгізу қажет.

9.3.2 Қоспа құрауыштарының әрқайсысы үшін қайнау нүктелерінің әдеттегі температурасының және ұстап тұру уақытының жазбалары арқылы өлшемдеу қоспасын талдау нәтижелері негізінде өлшемдеу межелігімен бірге кестені дайындау қажет. Алкандар температурасының қайнау нүктелері 1-кестеде көрсетілген.

9.3.3 Диаграммаға аталған құрауыш үшін қайнау нүктесінің тиісті температурасымен салыстыруда әрбір шыңдық мәнді ұстап тұру уақытын салу қажет. Өлшемдеу қисығы 3-суретте көрсетілген.

9.3.4 Өлшемдеу қисығы тіреулері нүктелерінің сынаманың қайнау нүктелерінің жоғары және төменгі температурасында ауқымды қамтитынына көз жеткізу керек. Шындығында, ұстап тұру уақытының өлшемдеу қисығы сынаманың қайнау нүктелерінің қисық температурасына қатысты сызықтық болуға тиіс, бірақ хроматографты қисық толық жойылатындай етіп пайдалану орынсыз болып табылады.

Ескертпе Сызықтықтан көп ауытқу ықтималдығы бағанашықта абсорбенттен тез алынып тасталатынына қатысты төменгі қайнау нүктелері болатын алкандармен байланысты және қайнау нүктелерінің температураларында көп айырмашылық болады. Сынаманың қайнау температурасының басталуы төмен болған сайын, бастапқы талдау нүктесі соншалықты төмен.

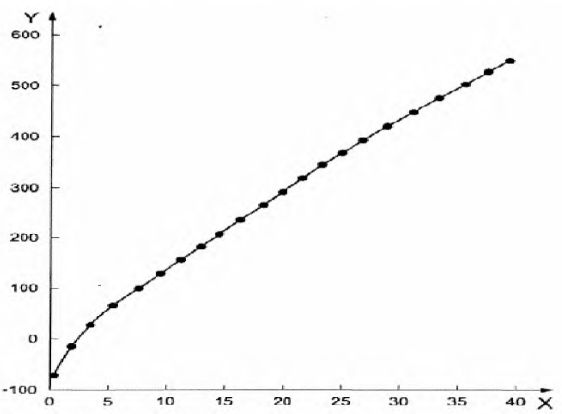
9.4 Стандарттық сынаманы талдау

9.4.1 Стандарттық сынама (5.5) хроматографиялық верификация және есептеу процестері үшін қолданылады.

Стандарттық сынама ретінде ол мынадай өлшемдерге сәйкес келетін жағдайларда, қайталама эталондық материал пайдаланылуы мүмкін:

a) қайталама эталондық материалдың негізгі қасиеттері мен қайнау ауқымы талданатын сынаманың негізгі қасиеттері мен ауқымына ұқсас;

b) қайталама эталондық материалдың қайнау нүктелерінің бөліну мәндері ретінде қайталама эталондық материал (5.5) нормаға жететін кезде, қайталама эталондық материалды талдаудың орташа мәндерін алу қажет.



X – ұстап тұру уақыты, мин.;
Y – қайнау нүктесі, °C

3-сурет – Типтік өлшемдеу қисығы

9.4.2 Сынақ өткізу уақытында күніне бір реттен кем етпей, негізгі стандарттық сынамаға (5.5) немесе қайталама эталондық материалға талдау өткізу қажет. 9.1 сәйкес,

талдаулардың тізбектілік хаттамасына сәйкес стандарттық сынамаға талдау жүргізіңіз. Кеңістік рұқсат ету деректерін жинадыңыз және 12.1 сәйкес қайнау нүктелерінің таралуы туралы есеп дайындаңыз.

9.4.3 Стандарттық сынаманы (5.5) талдау нәтижелері (1 немесе 2 өндірістік топтаманы пайдалануға болады) 13.3 көрсетілген өндірімділікпен анықталған рұқсат етілетін ауқымға қарағанда артық, 4-кестеде кестеде көрсетілген мәндерден ауытқымауға тиіс.

4-кесте – ASTM бойынша № 1 газ майына арналған температура мәндері

Қалпына келтірілген пайызы	Температура, °С	
	1-өндірістік топтама	2-өндірістік топтама
[a]	114	115
5	143	151
10	169	176
15	196	201
20	221	224
30	258	259
40	287	289
50	312	312
60	332	332
70	354	354
80	376	378
90	404	407
95	425	428
[b]	475	475

[a] – қайнаудың басталу температурасы
[b] - қайнаудың аяқталу температурасы

10 Талдауды орындау процедурасы

10.1 Сынаманы дайындау

10.1.1 Енгізілетін сынама саны бағанашық сыйымдылығының стационарлық фазасын асқын жүктемеуге және детектордың сызықтық ауқымынан аспауға тиіс.

Ескертпе Қайнау шектерінің ауқымы тар сынама қайнау шектерінің ауқымы кең сынамаға қарағанда, аз мөлшерде құюды талап етеді.

10.1.2 Бағанашықтың қозғалмайтын фазасының көлемі өлшемдеу қоспасының хроматограммасы негізінде өзгеруі мүмкін (5.4). Асқын жүктеусіз қозғалмайтын фаза ұстап тұра алатын құрауыштың максималды көлемін есептеу үшін, 8.5 сәйкес өлшемдеу қоспасының әр түрлі көлемдерін енгізуге болады. Сынаманың аталған көлемі үшін шындық биіктікті жазып алу керек. Сынама сигналының максималды қарқындылығы аталған шындық биіктіктен аспауға тиіс.

10.1.3 Тұтқырлығы төмен сынамалар қоршаған орта температурасы кезінде шприцті пайдаланып, сұйытылмаған күйінде енгізілуге тиіс. Өте тұтқыр немесе балауыз тәрізді сынамалар шприц қолданылып күкртсутекпен сұйылтылуы мүмкін.

10.1.4 Сынамалардың стандарттық енгізілетін көлемдері 5 және 6 кестелерде көрсетілген.

5-кесте – Саптама бағанашықтар үшін сынамалардың стандарттық енгізілетін көлемдері

Қозғалмайтын ортаны жуктеу, %	Таза сынама саны, мкм
10	1,0
5	0,5

6-кесте – Қылтүтік бағанашықтар үшін сынамалардың стандарттық енгізілетін көлемдері

Үлдірдің қалыңдығы, мкм	Қоспаларсыз сынамалар саны, мкл
0,8 бастап 1,5 дейін	0,1 бастап 0,2 дейін
1,8 бастап 3,0 дейін	0,1 бастап 0,5 дейін
3,0 бастап 5,0 дейін	0,2 бастап 1,0 дейін

10.2 Сынамаларды талдау

9.1 Сәйкес талдау тізбек тіліктерінің хаттамасын пайдалана отырып, газды хроматографқа сынаманың белгілі бір мөлшерін енгізу керек. Енгізу уақытында хроматографтың уақытша циклін және біріктіргіш/компьютерден деректер алу режимін іске қосу қажет.

11 Есептеулер

11.1 Әрбір бос талдаулар шыңдарының аудандарын есептеу арқылы, детектор үшін сынамалар шыңының аудандарын түзету қажет. Жұмыс уақытында әрбір уақыт аралығы үшін ауданды кумулятивті белсенділікпен алу үшін, алынатын шыңдар аудандарын қосындылау керек.

11.2 Алғашқы қосу соңында орнықты болатын хроматограф сызығының базалық нүктесінде кумулятивті белсенділікпен ауданды жазып алу керек. Кумулятивті сала барлық ауданның 99,5%-ына тең болғанша хроматографтың жанынан кері қозғалу және аталған нүктені қайнау соңының нүктесі ретінде белгілеу қажет.

Ескертпе Қайнау нүктесінің соңын анықтау осы әдістің барынша қиын сатысы болуы ықтимал может. Кейбір сынамалардың хроматографтағы ауыр материалдардың біртіндеп төмендеу түріне өте ұзын сағалық салалары болады. Аталған факті алдыңғы сынамалардың ауыр металдарының абсорбентінен алып тастау және/немесе жарғақтың және/немесе бағанашықтың ағып кету себебі бойынша айдау соңында хроматографиядағы базалық сызықтың ұлғаюының табиғи тенденциясымен бірге сынамалардың қайнай бастау температурасына дейін белгіленген түпнұсқалық базалық сызыққа хроматографтың дәл оралуына кедергі болуы мүмкін. Осылайша, хроматографиялық сигналдың өзгеру жиілігі секундына шыңның жалпы ауданының 0,00001%-ынан кем болмайтын тұрақты төменгі шамасына жететін нүктені анықтау үшін, шың аудандарының бойлық шетіне жақын әр жолы тексеру барынша қолайлы процедура болып табылады.

11.3 Бойлаудан бастап кумулятивті белсенділік аумағы барлық ауданның 0,5%-ына тең болуға тиіс қолданудың басталуына дейін сынаманың таралу ауданына қадағалаулар жүргізу және осы нүктені қайнаудың басталуы ретінде белгілеу керек. Егер күкіртсутек еріткіш третінде пайдаланылатын болса, онда есептеулерде оның қасиеттерінің өзгеруі еленбеуге тиіс.

11.4 Әрбір бөлу арылығы кезінде сынаманың барлық таралу ауданының қайнай бастауы мен қайнап бітуі арасындағы кумулятивті белсегділік болатын аумақты бөлу және қосынды ауданның пайыздық құрамын алу үшін 100-ге көбейту қажет.

11.5 Әрбір аралықта және ұстап тұру уақытының аралығының соңының аралығында алынатын пайызбен кумулятивті белсенділігі болатын ауданды кестеге жазып алу керек. Қажет болған кезде сызықтық сыртқа таратуды пайдалана отырып, 1%-дан бастап 99%-ға дейін ұстап тұру уақытын анықтау қажет.

11.6 Әрбір пайыздық құрамды және оның ілеспелі ұстап тұру уақыты үшін, өлшемдеу межелігі үшін тиісті қайнау температурасын анықтау керек (9.3.2 қараңыз). Графиктегі нүктелер арасында сызықтық сыртқа ттаратуды пайдалану қажет.

12 Нәтижелерді бейнелеу

12.1 1% және 99% арасындағы аралықта, сондай-ақ қайнаудың басталу және аяқталу нүктелерінде 0,5°Сдейінгі дәлдікпен температуралық шектер бойынша есепті ұсыну қажет.

12.2 Егер қайнау нүктелерінің таратылу қисығының графигі қажет болса, бөлшектік бөлуі болатын қағаз таспа пайдаланылуға тиіс және онда пайыздық арақатынасқа сәйкес келетін әрбір қайнау нүктесін белгілеу керек. 0% кезінде ТНК нүктесін және 100% кезінде ТКК нүктесін және белгілеу және нүктелерді қосатын қисықтың суретін салу қажет.

13 Нәтижелер қателігі

13.1 Жалпы мәліметтер

ISO 4259 сәйкес зертханааралық сынақтар нәтижесінде белгіленген қателік шамасы 13.2 және 13.3 берілген.

13.2 Қайталанғыштық

Сынақ әдісін дұрыс және қалыпты орындаған кезде бірдей материал болатын тұрақты жағдайларда бір ғана аппаратта бір ғана оператор алған екі дара және тәуелсіз нәтижелер арасындағы айырма жиырма жағдайдың бірінде ғана, 7-кестеде берілген мәндерден асуы мүмкін.

7-кесте – Қайталанғыштық мәндері

Қалпына келтірілген пайызы, %	Қайталанғыштық, °С
[b]	0,011 X [a]
5	0,003 2 (X + 100)
10-нан бастап 40-қа дейін	0,8
50-ден бастап 90-ға дейін	1,0
95	1,2
[c]	3,2

7-кесте *(жалғасы)*

Қалпына келтірілген пайызы, %	Қайталанғыштық, °С
[a] - Х – екі нәтиженің орташа шамасы, °С; [b] – қайнай бастау температурасы; [c] – қайнап біту температурасы.	

13.3 Өндірімділік

Сынақ әдісін дұрыс және қалыпты орындаған кезде ұзақ уақыт ішінде бірдей материалда, әртүрлі зертханаларда жұмыс істейтін әртүрлі операторлар алған екі жеке және тәуелсіз нәтижелер арасындағы айырма жиырма жағдайдың бірінде ғана 8-кестеде берілген мәндерден асуы мүмкін.

8-кесте – Өндірімділік мәндері

Қалпына келтірілген пайызы, %	Өндірімділік, °С
[b]	0,066 X [a]
5-тен бастап 20-ға дейін	0,015 (X+100)
30	0,013 (X+100)
40-тан бастап 90-ға дейін	4,3
95	5,0
[c]	11,8

[a] - Х - екі нәтиженің орташа шамасы, °С;
[b] - қайнай бастау температурасы;
[c] - қайнап біту температурасы.

14 Сынақ есебі

Егер есеп қажет болса, онда мынадай ақпарат болуға тиіс:
a) аталған стандартқа жасалатын сілтеме;
b) тестілеу өнімінің түрі және толық идентификациясы;
c) сынақ нәтижесі;
d) келісім бойынша немесе өзге ескертілетін жағдайлардағы кез келген шегініс;
e) сынақ күні.

А қосымшасы
(ақпараттық)

ISO 3405 балама деректерін есептеу

А.1 Жалпы ережелер

Осы стандартта сипатталған газды хроматографтағы қайнау шектерінің таралуын талдаудың түзету моделі ISO 3405 балама деректерді есептеу үшін ұсынылған.

Түзету моделі биодизельді қоспағанда, қажет болатын кезде 7-бөлімге сәйкес сынамаларды сақтай отырып, дизель және реактивті отын үшін ғана қолданылуы мүмкін.

Түзету моделі ISO 4259 сәйкес сәйкессіздік процедураларын талдаумен бекітілген.

Осы қосымшаны пайдаланған кезде ISO 3405 деректеріне балама рұқсат етілетін деректер алынуы ықтимал.

А.2 Процедура

ISO 3405 балама деректері (А.1) формуласын және А.1 кестесінде көрсетілгнен коэффициенттерін пайдалана отырып, осы стандарт әдісіменр алынатын деректерден есептеледі.

$$t_n = a_0 + a_1 \cdot T_{n-1} + a_2 \cdot T_n + a_3 \cdot T_{n+1}, \qquad (А.1)$$

мұндағы t_n - ISO 3405 сәйкес n-ші қайнау нүктесінің температурасы;

a_i - А.1 кестесі бойынша коэффициенттің і-ші мәні;

T_n – осы стандартқа сәйкес n-ші қайнау нүктесінің температурасы.

А.3 Әдістің негіздемесі

Түзету моделі ISO 3405 талаптарына және осы стандартқа сәйкес әдістер арқылы талданған реактивті қозғалтқыштар үшін отынның 46 сынамасынан және дизель отынының 39 сынамасынан алынған деректерге негізделген. Түзету моделінің негізінде қалпына келтіру коэффициенттерін табу үшін, регрессиялық талдау қолданылуға тиіс. Қателік моделі осы стандартта берілген әдіс арқылы 38 қосалқы зертхана және ISO 3405 сәйкес әдіс арқылы 201 зертхана талдау жасаған реактивті қозғалтқыштарына арналған отынның 5 сынамасынан және дизель отынының 6 сынамасынан алынған деректерге негізделген, ISO 4259 сәйкес қоса тексеру әдісімен анықталады.

Түзету моделі арқылы нәтижелерді түзету барысында А.1 кестесінде берілген түзетудің жаңа қалыбы алынды.

Екі әдіс те сынамалар арасындағы айырмашылықтарды табу үшін дұрыс болып табылады.

А.1 кестесі – Түзету коэффициенттері

t_n, %	a_0	a_1	a_2	a_3	T_n		
[a]	25,351	0,32216	0,71187	-0,04221	$T_{ТНК}$	T_5	T_{10}
5	18,822	0,06602	0,15803	0,77898	$T_{ТНК}$	T_5	T_{10}
10	15,173	0,20149	0,30606	0,48227	T_5	T_{10}	T_{20}
20	13,141	0,22677	0,29042	0,46023	T_{10}	T_{20}	T_{30}
30	5,7766	0,37218	0,30313	0,31118	T_{20}	T_{30}	T_{50}
50	6,3753	0,07763	0,68984	0,18302	T_{30}	T_{50}	T_{70}
70	-2,8437	0,16366	0,42102	0,38252	T_{50}	T_{70}	T_{80}
80	-0,21536	0,25614	0,40925	0,27995	T_{70}	T_{80}	T_{90}
90	0,09966	0,24335	0,32051	0,37357	T_{80}	T_{90}	T_{95}
95	0,89880	-0,09790	1,03816	-0,00894	T_{90}	T_{95}	$T_{ТКК}$
[b]	19,444	-0,38161	1,08571	0,17729	T_{90}	T_{95}	$T_{ТКК}$

[a] - қайнай бастау температурасы;
[b] - қайнап біту температурасы.

А.4 Дәлдік және қателік дәрежесі

Әдістің елеусіз айырмашылығына сүйене отырып, ISO 3405 сипатталған балама хроматографиялық деректерге айырбасталатын деректердің өндірімділігінің газды хроматография деректерінің өндірімділігіне бірдей болуына жол беруге болады.

Осы стандарт деректерінің ISO 3405 балама деректерге түрлендіргеннен кейінгі әдістің өндірімділігі А.2 кестесінде көрсетілген.

А.2 кестесі – Әдістің өндірімділігі

t_n	ТНК	5%	10%	20%	30%	50%	70%	80%	90%	95%	ТКК
R^a	13,71	11,80	10,73	8,83	7,39	6,96	7,03	7,62	8,85	17,32	12,94
[a] - R – °C өрнектелген өндірімділік											

В қосымшасы
(ақпараттық)

Жедел талдау әдісі

В.1. Жалпы ережелер

Осы стандартта сипатталған әдіс кеңінен пайдаланылады. Барынша тез аналитикалық әдісті енгізу қажет. Құралмен бейімдеусіз 5 рет талдау өткізу уақытының азайтылуы мүмкін. Осы қосмышада 40 минутқа тең талдау әдісінің 10 минутқа дейін азйтыла алатын әдісі сипатталады. Аталған әдіс жедел талдауға жатады.

Талдау әдісі сондай-ақ 2 минуттан кем болып құралатын есеп түрінде ұсынатын ұқсатылған айдау әдісі болады. Мұндай әдіс жедел талдауға негізделеді және осы қосымшада сипатталмайды.

[2] сәйкес, қосалқы деректер жазылған зерттеу есебі қолжетімді болып табылады.

В.2 Процедура

В.2.1 35°С/мин. мән болатын жағдайды есептемегенде, жедел процедура уақытын азайту үшін қажетті бағанашық өлшемдері 8.2 сипатталған. В.1 кестесінде жедел талдауды стандарттық пайдалану шарттары сипатталған.

В.1 кестесі – Жедел талдауға арналған стандарттық бағанашық өлшемдері

Бағанашықтың ұзындығы, м	10
Бағанашықтың ішкі диаметрі, мм	0,53
Қозғалмайтын орта	НР-1
Қозғалмайтын ортаның қалыңдығы, мкм	0,88
Тасымалданатын газ	Гелий
Тасымалданатын газдың шығыны, минутына миллиметр	26
Қайнай бастау температурасы , °С	40
Қайнап біту температурасы, °С	360
Бағдарламалау деңгейі, °С/мин	35
Детектор	FID
Детектор температурасы, °С	360
Инжектордың бастапқы температурасы, °С	100
Инжектордың бағдарламалау деңгейі, °С/мин	35
Инжектордың түпкілікті температурасы, °С	360
Сынама саны, мкл	0,1
Сынаманың концентрациясы	Қоспаларсыз

В.3 Келісу

Осы стандартта берілген әдісті сынау (стандарттық процедура) 40 аппаратта және жедел процедураны сынау 26 аппаратта өткізілген болатын. Әдістерді салыстыру кезінде айтарлықтай ауытқулар табылған жоқ [2].

В.4 Дәлдік және ауытқу дәрежесі

Қайталанғыштық мәндері [2] сәйкес 7-кестеге сәйкес белгіленген. Өндірімділік мәндері [2] сәйкес 8-кестеге белгіленген.

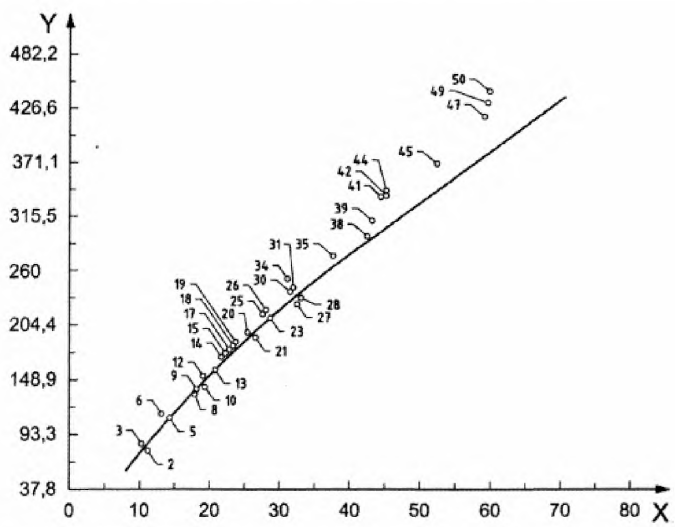
Салыстырып зерттеулерде стандарттық және жедел процедура арасында ешбір айтарлықтай ауытқу табылған жоқ [2]. Егер жедел процедура орындалатын болса, онда негізгі стандарттық материал (5.5) ауытқуды тексеру мүмкін болатындай болып талдануға тиіс.

С қосымшасы
(ақпараттық)

Циклдік алкандардың қайнау нүктелері

С.1 Қайнауы жоғары жартылай циклдік типті белгілі бір қоспаны ұстап тұру уақытының қайнау нүктелеріне байланысты тәуелділігін бейнелейтін графикте ауытқу болады. Аталған қоспаларды ұстап тұру уақытын атмосфералық қайнау нүктелеріне балама алкандарды ұстап тұру уақытымен салыстырған кезде, силиконды резеңке бағанашықтардан уақытынан бұрын алынып тасталған алкандардың циклдік қосылыстары байқалады. n-алкандардан басқа, 36 қоспаның алкандары үшін өлшемдеу қисығының қасынан сызылатын өлшемдеу қисығы С.1 суретінде ұсынылған. Нөмірленген нүктелерге сәйкес келетін қоспалар идентификациясы С.1 кестесінде ұсынылған.

Әртүрлі температураларда қозғалмайтын сынамалардың әртүрлі пайыздық құрамы болатын бағанашықтарды пайдаланған кезде, қисық n-алкандар көлбеуі мен траекториясы (графиктегі тұтас сызық) бұрынғысынша қалады. Қайнау нүктелері айдауларының қисықтан, қайнау нүктелерінің шынайы мәндерінен ауытқулары С.2 кестесінде берілген. 1,333 кПа бірдей, бірақ 101,325 кПа тең емес қысым кезінде нүктелердегі ауытқулар сондай-ақ кестеге енгізіледі. 1,333 кПа қысым кезінде ауытқудың өте аз болатыны анық. Бұл төменгі қысым кезінде вакуумдық айдау деректеріне жуық газды хроматографпен жүргізілетін айдамалау жөніндегі деректерді бейнелейді. n-алкандар сияқты бұрынғы көлбеуі болмайтын жартылай циклдік типтегі қоспалардың температуралық қисықтарға қатынасы бойынша бу қысымының айқын айырмашылығы болады.



X – ұстап тұру уақыты, мин;
Y – қайнау нүктесі, °С.

С.1 суреті – Жоғары қайнау температурасымен жартылай циклдік типті бірнеше қоспалар үшін қайнау нүктелерін ұстап тұру уақыты

С.1 кестесі –
С.1 суретіндегі нөмірленген нүктелерге сәйкес келетін қоспаларды идентификациялау

С.1 суретіндегі нүктенің нөмірі	Қайнау нүктесі, °С	Қоспа
2	80	бензол
3	84	тиофен
5	111	толуол
6	116	пиридин
8	136	2,5-диметилтиофен
9	139	1,4-диметилбензол
10	143	дипропилсульфид
12	152	изопропилбензол
13	159	трансгексагидроиндан
14	171	додец-1-ен
15	173	сек – бутил бензол
17	178	2,3-дигидроинден
18	183	бутилбензол
19	186	транс-декалин
20	194	цис-декалин
21	195	дипроилсульфид
23	213	додец-1-ен
25	218	нафталин
26	221	2,3-бензотиофен
27	227	диамилсульфид
28	234	1,3,5 – үш-изопропилбензол
30	241	2-метилнафталин
31	245	1-метилнафталин
34	254	индол
35	279	аценафтен
38	298	децил бензол
39	314	октадец-1-ен
41	339	фенантрен
42	342	антрацен
44	346	акридин
45	395	пирен
47	424	трифенилен
49	438	нафтацен
50	447	хризен

С.2 кестесі – Осы стандартқа сәйкес шынайы қайнау нүктесінен (ШҚН) ығысулар

Қоспа	ШҚН	ШҚН-нан ауытқу	
	°С кезіндегі 101,325 кПа	°С кезіндегі 101,325 кПа	°С кезіндегі 1,333 кПа
бензол	80	+4	-2
тиофен	86	+4	+1
толуол	111	+2	-1
1,4-диметилбензол	139	0	+2
додецил-1-ен	213	0	0
нафталин	218	-12	-4
2,3-бензотиофен	221	-13	0
2-метилнафталин	241	-12	-2
1-метилнафталин	245	-12	-5
дибензотиофен	332	-32	--6
фенантрен	339	-35	-8
антрацен	342	-36	-8
пирен	395	-48	-16
хризен	447	-60	[a]

[a] - 1,333 кПа кезінде хризен үшін деректер жоқ

С.2 Осы сәйкессіздік осындай процедуралар кезінде бағанашықтың жоғарғы бөлігінің сынымасында сызаттардан қорғау үшін 260°С температурада қысым азаятындықтан, зертханалық айдамалаумен салыстырған кезде қателіктерге әкелмейді. Осылайша, айдамалау деректері газды хроматографпен тіркелетін кейбір ауытқулар әсеріне ұшырайды. Қайнауы жоғары үш мұнай екшемдерінде газды хроматографтың ұқсатылған айдамалауымен алынған айдамалаудың шынайы қайнау нүктесінен алынатын деректерді салыстыру С.3 кестесінде көрсетілген. Айдамалаудың шынайы қайнау нүктелері 0,133 кПа қысым кезінде таспалы бағанашықтардың айналатын тілімшелері арқылы жасалған болатын.

С.3 Шықталмаған мұнайда сақиналы типті күкірт қосылыстарын және олеин түрлерінің кешенін қамтитын кокстың жоғары күкіртті газ майы және жартылай циклді хош иісті қосылыстардың жоғары пайызы болады.

С.3 кестесі – Ауыр газ майын айдамалау

Массасы %	Таза газ майы		Жоғары күкіртті кокстау газ майы		Реттелмеген мұнай	
	ШҚН, °С	GC[a], °С	ШҚН, °С	GC[a], °С	ШҚН, °С	GC[a], °С
IB	230	215	223	209	190	176
10	269	263	274	259	318	302
20	304	294	296	284	341	338
30	328	321	316	312	357	358
40	343	348	336	344	377	375
50	367	373	356	364	390	391
60	394	398	377	386	410	409
70	417	424	399	410	425	425
80	447	451	427	434	445	449

С.3 кестесі *(жалғасы)*

Массасы %	Таза газ майы		Жоғары күкіртті кокстау газ майы		Құйылған мұнай	
	ШҚН, °С	GC[a], °С	ШҚН, °С	GC[a], °С	ШҚН °С	GC[a], °С
90	-	448	462	467	-	469
95	-	511	482	494	-	492
100	-	541	-	-	-	541

[a] – осы стандартқа сәйкес газды хроматографпен белгіленген қайнау нүктесі

Библиография

[1] API Project 44, Report, October, 1972 (44 API жобасы, Есеп, қазан, 1972).

[2] EI Research Report IP 406, Determination of boiling range distribution of distillates and lubricating oil – Gas chromatography method – Precision Evaluation in IP 406, available from the Energy Institute, 61 New Cavendish Street, London W1G 7 AR, United Kingdom (EI Зерттеу есебі IP 406, Айдамалау өнімдерінің және майлау материалының таралу ауқымын анықтау. Газды хроматограф әдісі. Энергетика институтында қолжетімді IP 406 нүктелік бағалау).

Д.А қосымшасы
(ақпараттық)

Мемлекеттік стандарттардың халықаралық стандарттарға (халықаралық құжаттарға) сәйкестігі туралы мәліметтер

Халықаралық стандарттың, халықаралық құжаттың белгісі мен атауы	Сәйкестік дәрежесі	Мемлекеттік стандарттың атауы мен белгісі
ISO 3170:2004 Petroleum liquids – Manual sampling (Мұнай және мұнай өнімдері. Сынамаларды қолмен іріктеу әдістері)	IDT	ҚР СТ ИСО 3170-2006 Мұнай және мұнай өнімдері. Сынамаларды қолмен іріктеу әдістері
ISO 3171:1988 Petroleum liquids – Automatic pipeline sampling (Мұнай өнімдері. Сұйық көмірсутектер. Құбырлардан сынамаларды автоматты түрде іріктеу)	IDT	ҚР СТ ИСО 3171-2007 Мұнай өнімдері. Сұйық көмірсутектер. Құбырлардан сынамаларды автоматты түрде іріктеу
ISO 3405:2000* Petroleum products – Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure (Мұнай өнімдері. Атмосфералық қысым кезінде түйіршік құрамын анықтау әдісі)	IDT	ҚР СТ ИСО 3405-2008 Мұнай өнімдері. Атмосфералық қысым кезінде түйіршік құрамын анықтау әдісі
ISO 4259:2006* Petroleum products – Determination and application of precision data in relation to methods of test (Мұнай өнімдері. Сынақ әдістерінің дәлдік көрсеткіштерін анықтау және қолдану)	IDT	ҚР СТ ИСО 4259-2008 Мұнай өнімдері. Сынақ әдістерінің дәлдік көрсеткіштерін анықтау және қолдану

ӘОЖ 662.76:006.354 **МСЖ 75.080**

Түйінді сөздер: газды хроматография, алкандар, көмірсутектер, түзету моделі, бағанашық, базалық сызық, межелік, детектор, өлшемдеу қисығы, қайнау нүктелері, шың, хроматограмма

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Нефтепродукты

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛОВ КИПЕНИЯ

Метод газовой хроматографии

СТ РК ИСО 3924-2011

ISO 3924:2010(e) Petroleum products – Determination of boiling range distribution – Gas chromatography method (IDT)

Издание официальное

**Комитет технического регулирования и метрологии
Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан
(Госстандарт)**

Астана

ПРЕДИСЛОВИЕ

1 ПОДГОТОВЛЕН Акционерным обществом «Информационно-аналитический центр нефти и газа»

ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации № 58 «Нефть, газ, продукты их переработки, материалы, оборудование и сооружения для нефтяной, нефтехимической и газовой промышленности»

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан от 11 октября 2011 г. № 535-од.

3 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 3924:2010 «Petroleum products – Determination of boiling range distribution – Gas chromatography method» (Нефтепродукты - Определение распределения пределов кипения. Метод газовой хроматографии), официальной версией является текст на государственном и русском языках.

Международный стандарт разработан Техническим комитетом ISO/TC 19 Европейского Комитета по Стандартизации (ЕКС) «Газообразное и жидкое топливо, смазочные материалы и родственные продукты нефти, синтетического и биологического происхождения» - совместно с Техническим комитетом ISO/TC 28 «Нефтепродукты и смазочные материалы».

В разделе «Нормативные ссылки» и тексте стандарта ссылочные международные стандарты актуализированы.

Сведения о соответствии государственных (межгосударственных) стандартов ссылочным международным стандартам, приведены в дополнительном Приложении Д.А.

Перевод с английского (en).

Степень соответствия – идентичная (IDT).

4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2016 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Нормативные документы по стандартизации», а текст изменений и поправок – в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Государственные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Государственные стандарты».

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Термины и определения	2
4 Общие положения	2
5 Реагенты и материалы	2
6 Применяемое оборудование	4
7 Отбор проб	7
8 Подготовка аппарата	7
9 Градуировка (методика поверки)	11
10 Процедура выполнения анализа	14
11 Расчеты	14
12 Отображение результатов	15
13 Погрешность результатов	15
14 Отчет испытания	16
Приложение А (информационное) Расчет эквивалентных данных ИСО 3405	17
Приложение В (информационное) Метод ускоренного анализа	19
Приложение С (информационное) Точки кипения циклических алканов	21
Библиография	25
Приложение Д.А (информационное) Сведения о соответствии межгосударственных и государственных стандартов ссылочным международным стандартам (международным документам)	26

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Нефтепродукты
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛОВ КИПЕНИЯ
Метод газовой хроматографии

Дата введения 2012-07-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод для определения распределения пределов кипения нефтепродуктов. Настоящий стандарт распространяется на нефтепродукты и фракции с конечной точкой кипения 538 °С или ниже при атмосферном давлении. Настоящий стандарт не распространяется на пробы бензина и на его компоненты. Данный метод ограничивается нефтепродуктами, имеющими диапазон кипения более 55 °С и с достаточно низким давлением паров для отбора проб при температуре окружающей среды.

Настоящий стандарт также распространяется на пробы, содержащие до 10 % биодизеля.

ПРИМЕЧАНИЕ Для цели настоящего стандарта термин «%» *(м/м)»* используется для массовой доли материалов.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные нормативные документы:

ISO 3170:2004* Petroleum liquids – Manual sampling (Нефтепродукты. Ручные методы отбора проб);

ISO 3171:1988* Petroleum liquids – Automatic pipeline sampling (Нефтепродукты. Жидкие углеводороды. Автоматический отбор проб из трубопроводов);

ISO 3405:2000* Petroleum products – Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure (Нефтепродукты. Метод определения фракционного состава при атмосферном давлении);

ISO 4259:2006* Petroleum products – Determination and application of precision data in relation to methods of test (Нефтепродукты. Определение и применение показателей точности методов испытаний).

ПРИМЕЧАНИЕ При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Нормативные документы по стандартизации» по состоянию на текущий год и соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

* Применяется в соответствии с СТ РК 1.9

Издание официальное

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применяются следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 Точка начала кипения (ТНК) (initial boiling point (IBP)): Температура, соответствующая времени удержания, при которой количество пробы в пиковой точке равно 0,5 % от объема определяемого компонента в пробе.

3.2 Точка конца кипения (ТКК) (final boiling point (FBP)): Температура, соответствующая времени удержания, при которой количество пробы в пиковой точке равно 99,5 % от объема определяемого компонента в пробе.

3.3 Скорость потока (slice rate): Количество появившихся за единицу времени слоев, объединенных в последовательные (аналоговые) показания хроматографического детектора во время проведения анализа.

ПРИМЕЧАНИЕ Количество слоев выражается в Гц (например, количество слоев в секунду).

4 Общие положения

Проба вводится в колонку, разделяющую углеводороды по степени возрастания их точек кипения. Температура колонки возрастает при воспроизводимой скорости и площадь хроматограммы записывается в течение всего анализа. Температура кипения устанавливается по отношению к оси времени от градуировочной кривой для известной смеси углеводородов, покрывающей ожидаемый диапазон кипения пробы, полученной при одинаковых испытательных условиях. Из этих данных вычисляется распределение пределов кипения.

В Приложении А представлена корреляционная модель для расчета физической дистилляции на основе анализа распределения пределов кипения с помощью газовой хроматографии, определяемой по настоящему стандарту.

Приложение В описывает альтернативные, ускоренные анализы.

5 Реагенты и материалы

5.1 Стационарная фаза колонок, неполярная, при которой абсорбент должен извлекаться в пиковых точках кипения.

ПРИМЕЧАНИЕ Следующие материалы были успешно применены в жидких фазах:
a) для насадочных колонок:
- силиконовая незаполненная резина UC-W98;
- силиконовая незаполненная резина GE-SE-30;
- силиконовая незаполненная резина OV-1;
- силиконовая незаполненная резина OV-101.

b) для капиллярных колонок:
- полидиметилсилоксан.

5.2 Жесткое основание для насадочных колонок, состоящая из огнеупорного кирпича или хроматографической диатомитовой земли.

Размер частиц и нагрузка на основание должны позволять задавать оптимальное разрешение и время проведения анализа.

ПРИМЕЧАНИЕ Наиболее предпочтительной.нагрузкой на основание является нагрузка от 3 % до 10 %.

5.3 Газ-носитель должен содержать гелий или водород для использования в теплопроводных детекторах. В противном случае должен содержать азот, гелий или аргон для использования в детекторах ионизации пламени.

5.4 Градуировочная смесь, состоящая из точно взвешенной смеси углеводородов в диапазоне от C_5 до C_{44} и растворенной в сероуглероде (5.6).

Следующая смесь *n*-алканов была признана соответствующей большинству проб: C_5, C_6, C_7, C_8, C_9, C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}, C_{20}, C_{24}, C_{28}, C_{32}, C_{36}, C_{40}, C_{44}. В данной смеси как минимум у одного из компонентов точка кипения должна быть ниже температуры начала кипения пробы и как минимум у одного из компонентов точка кипения должна быть выше температуры конца кипения пробы. Точки кипения алканов указаны в Таблице 1.

Таблица 1 – Точки кипения нормальных алканов

Углеродное число	Точка кипения, °С	Углеродное число	Точка кипения, °С
C_2	-89	24	391
C_3	-42	25	402
C_4	0	26	412
C_5	36	27	422
C_6	69	28	431
C_7	98	29	440
C_8	126	30	449
C_9	151	31	458
C_{10}	174	32	466
C_{11}	196	33	474
C_{12}	216	34	481
C_{13}	235	35	489
C_{14}	254	36	496
C_{15}	271	37	503
C_{16}	287	38	509
C_{17}	302	39	516
C_{18}	316	40	522
C_{19}	330	41	528
C_{20}	344	42	534
C_{21}	356	43	540
C_{22}	369	44	545
C_{23}	380		
C_{11}			

ПРИМЕЧАНИЕ Рекомендуется, чтобы конечная концентрация для насадочных колонок составляла от 10 частей на объем углеводородной смеси до 100 частей на объем сероуглерода, а для капиллярных колонок, приблизительно от 1 части на объем углеводородной смеси до 100 частей на объем сероуглерода.

Если тестовая проба содержит существенное количество *n*-алканов, которое можно идентифицировать с помощью хроматографа, то эти *n*-алканы могут использоваться в качестве внутренних (не пиковых) точек кипения на градуированной кривой. Для подтверждения идентификации пиковых значений рекомендуется применять градуировочную смесь.

В соответствии с 5.4 в колонку можно добавлять пропан и бутан не по заданному количеству. Это может быть сделано путем введения небольшого количества пузырьков газообразного углеводорода в стеклянный сосуд, запечатанный мембраной, содержащий градуировочную смесь при помощи шприца для дозирования газа.

При использовании неподвижной среды (фазы), за исключением сред, указанных в 5.1, также необходимо проверить время удержания в точках кипения небольшого количества алкилбензолов, таких как 0-ксилол, n-бутилбензол, 1,3,5-три-изопропилбензол, n-децилбензол и n-тетрадецилбензол для того, чтобы из колонки смесь выделялась в соответствии с порядком точек кипения (см. Приложение С).

5.5 Первичный эталонный материал, который должен быть ASTM эталоном газойля №1.

5.6 Сероуглерод, класс реактива.

6 Применяемое оборудование

6.1 Хроматограф

Может применяться любой газовый хроматограф, который имеет следующие эксплуатационные характеристики.

6.1.1 Детекторное устройство (детектор), пламенно-ионизационный или по теплопроводности.

Детектор должен обладать достаточной чувствительностью для определения массовой доли додекана в размере 1,0 % (*м/м*) с пиковым значением не меньше 10 % от полной шкалы в соответствии с настоящим стандартом и без потери разрешающей способности, как это указано в 8.3. Устойчивая работа детектора должна достигаться при вышеприведенных условиях чувствительности и при отклонении от исходной линии не более чем на 1 % в час. Детектор должен быть в состоянии работать непрерывно при максимальной температуре колонки. Детектор должен быть соединен с колонкой так, чтобы избежать появления «холодных» точек между детектором и колонкой.

ПРИМЕЧАНИЕ Не рекомендуется использовать датчик теплопроводности при температуре выше, чем максимальная применяемая температура колонки. Эксплуатация при более высокой температуре сокращает срок эксплуатации детектора и способствует повышению уровня шума и значительным отклонениям показаний.

6.1.2 Устройство программирования температуры колонки, способное программировать операции установления времени удержания не менее 1 минуты для начальной точки кипения и операции извлечения пробы из абсорбента при заданном диапазоне температуры.

Скорость программирования должна быть воспроизводимой для повтора времени удержания, равной 6 секундам для каждого из компонентов в градуировочной смеси (см. 5.4).

Если температура начала кипения меньше 93 °С, то начальная температура колонки должна быть ниже комнатной температуры. Тем не менее, необходимо не допускать применения излишне низкой температуры колонки для обеспечения жидкого состояния неподвижной фазы. Начальная температура колонки должна быть настолько низкой,

чтобы добиться соответствия градуированной кривой согласно требованиям настоящего стандарта.

6.1.3 Система впрыска пробы должна быть в рабочем состоянии при температуре, эквивалентной максимальной допустимой температуре колонки, или должна обеспечивать операции впрыска во всей колонке, включая температуру при вводе пробы, не превышающей максимальную требуемую температуру.

Система впуска пробы должна соединяться хроматографической колонкой без образования «холодных» точек между системой впуска и самой колонкой.

6.2 Хроматографическая колонка

Могут применяться любые колонки, если при испытаниях разделение происходит в порядке точек кипения, приведенных в Таблице 1, и разрешающая способность колонки *R* равняется как минимум 3. Обычные условия эксплуатации колонки приведены в Таблицах 2 и 3.

Таблица 2 – Стандартные эксплуатационные условия для насадочной колонки

Характеристика насадочной колонки	Значения для насадочной колонки	
	1	2
Длина колонки, м	0,7	0,5
Внешний диаметр колонки, мм	3,2	0,5
Неподвижная фаза	OV-101	UC-W98
Процентая неподвижная фаза	5	10
Основной материал	G[a]	P[b]
Размер отверстия, мкм	80/100	80/100
Начальная температура колонки, °C	-40	-30
Конечная температура колонки, °C	350	360
Скорость программирования, °C/мин	10	10
Газ-носитель	Гелий	Азот
Поток газа-носителя, мм/мин	30	25
Детектор	FID	FID
Температура детектора, °C	370	360

Таблица 2 *(продолжение)*

Характеристика насадочной колонки	Значения для насадочной колонки	
	1	2
Температура отверстия для ввода пробы, °С	370	350
Размер пробы, мкл	0,5	1
[a] Хромосорб® G (AW-DMS) [b] Хромосорб® P (AW)[1)]		

6.3 Регистратор/графопостроитель

Настоящее устройство применяется для построения графика хроматограммы. Построение может производиться с применением потенциометра, записывающего данные от 0 мВ до 1 мВ, с задержкой времени не больше 2 секунд и с минимальной шириной колонки-трубки 120 мм. В качестве альтернативы может применяться компьютер или иное устройство, способное отображать графические изображения такого же или лучшего качества, чем потенциометрическое записывающее устройство.

6.4 Интегратор/компьютер

Эта аппаратура применяется для определения суммарной площади на хроматограмме. Для этого используются хроматографические данные на компьютере или на электронном интеграторе. Интегратор/компьютер должен иметь стандартное хроматографическое программное обеспечение для измерения времени удержания и площади эллюированных пиков. В дополнение это устройство должно постоянно преобразовывать интегрированный сигнал детектора в части площадей по отношению к отрезкам времени на хроматограмме. Эти непрерывные части площадей, собранные для полного анализа, должны сохраняться для дальнейшей обработки. Электронный диапазон интегратора/компьютера должен быть в пределах линейного диапазона детектора/электрометра. Система должна быть способна вычитать части площадей холостого хода из соответствующего участка площади исследования пробы. Эта площадь может быть автоматически вычтена из сигнала детектора при последующих анализах проб для поправки любых смещений базовой линии. Некоторые интегрированные системы могут также сохранять и автоматически извлекать холостые анализы из последующих анализов проб.

6.5 Регулятор потока/давления

6.5.1 При использовании насадочной колонки хроматограф должен оснащаться регулятором непрерывного потока, способным поддерживать постоянную величину газа-носителя на уровне ± 1 % от рабочей температуры.

6.5.2 При использовании капиллярной колонки с широким отверстием в хроматографе должен быть регулятор потока газа-носителя или регулятор давления, используемое на впускном отверстии.

6.6 Микро-шприц

Данное устройство применяется для введения пробы в хроматограф.

Ввод пробы может производиться как вручную, так и автоматически. Автоматический ввод пробы является более предпочтительным, так как он дает более точное время удержания.

7 Отбор проб

Пробы отбираются с применением процедур в соответствии с ISO 3170 или ISO 3171.

8 Подготовка аппарата

8.1 Подготовка колонки

8.1.1 Общие положения

Может применяться любая методика производства колонки, удовлетворяющая требованиям 6.2. Колонку необходимо довести до максимальной рабочей температуры с целью уменьшения смещения от базовой линии в основании (в нижнем слое) колонки.

8.1.2 Насадочные колонки

Допустимая методика доведения колонки до обусловленного состояния, которая была признана пригодной для колонок с начальной нагрузкой 10 % от жидкой фазы. Методика включает продувку колонки газом-носителем с одновременным удержанием в колонке максимальной температуры от 12 часов до 16 часов.

8.1.3 Капиллярные колонки

Капиллярные колонки могут доводиться до кондиционного состояния с применением следующих процедур:

a) Необходимо установить колонку в соответствии с инструкциями производителя и настроить поток газа колонки и детектора. Нужно убедиться в герметичности системы.

b) Продуть систему газом-носителем в течение 30 минут при температуре окружающей среды. Затем необходимо увеличить скорость изменения температуры от 5 °C/мин до 10 °C/мин для достижения окончательной эксплуатационной температуры и сохранять ее в течение 30 минут.

c) Несколько раз запустить температурную программу хроматографа до получения устойчивой базовой линии (выходной кривой).

ПРИМЕЧАНИЕ Многие производители предлагают капиллярные колонки с поперечными и химически связанными фазами, и данные фазы обычно предварительно доведены до кондиционного состояния. Такие колонки имеют намного меньшую потерю, чем насадочные колонки.

8.2 Хроматограф

Хроматограф вводится в эксплуатацию в соответствии инструкциями производителя. Стандартные эксплуатационные условия приведены в Таблицах 2 и 3.

При использовании детектора ионизации пламени необходимо регулярно удалять отложения, образуемые в детекторе при окислении сгоревших силиконов, так как они меняют характеристики чувствительности детектора.

ПРИМЕЧАНИЕ Возможно сокращение времени анализа без настройки, производимой при помощи контрольно-измерительных приборов, как это описано в Приложении В.

Таблица 3 – Стандартные эксплуатационные условия для капиллярных колонок

Характеристика капиллярной колонки	Значения для капиллярной колонки		
	3	4	5
Длина колонки, м	7,5	5	10
Внутренний диаметр колонки, мм	0,53	0,53	0,53
Неподвижная фаза	DB-1	HP-1	HP-1
Толщина неподвижной фазы, мкм	1,5	0,88	2,65
Газ-носитель	Азот	Гелий	Гелий
Расход газа-носителя, мм/мин	30	12	20
Начальная температура колонки, °С	40	35	40
Конечная температура колонки, °С	340	350	350
Скорость программирования, °С/мин	10	10	15
Детектор	FID	FID	FID
Температура детектора, °С	350	380	350
Температура инжектора, °С	340	Низкотемпературный надколонный тип	Тип с программируемой температурой парообразования
Количество пробы, мкл	0,5	1	0,2
Концентрация пробы, % (м/м)	25	10	Без примесей

8.3 Разрешающая способность колонки

Необходимо провести анализ градуировочной смеси при тех же условиях, которые применялись для проб. Используя процедуру, проиллюстрированную на Рисунке 1, необходимо подсчитать разрешающую способность R на основе времени между пиковыми значениями алканов от C_{16} до C_{18} при максимальных значениях t_1, t_2, и при ширине y_1, y_2 и при половине высоты пиковых значений, как это показано в Формуле (1):

$$R = \frac{2 \cdot (t_2 - t_1)}{1{,}699 \cdot (y_1 + y_2)}, \quad (1)$$

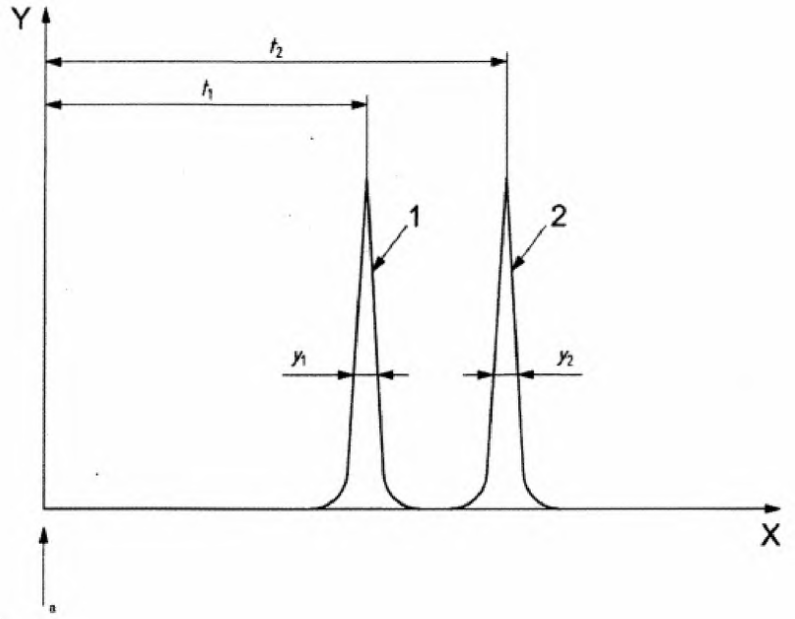
где t_1 – время удержания, выраженное в секундах, для максимального пикового значения C_{16};

t_2 – время удержания, выраженное в секундах, для максимального пикового значения C_{18};

y_1 – это ширина, выраженная в секундах, при половине высоты пикового значения C_{16};

y_2 – это ширина, выраженная в секундах, при половине высоты пикового значения C_{18}.

Разрешающая способность, R, полученная на основе Формулы (1), должна быть по крайней мере равна 3.



где X – время, выраженное в секундах;
Y – чувствительность регистрирующего устройства;
1 – гексадекан;
2 – октадекан;
a - ввод пробы.

Рисунок 1 – Разрешающая способность колонки

8.4 Проверка чувствительности детектора

Этот метод предполагает, что ответ детектора на нефтяные углеводороды прямо пропорционален массе отдельных компонентов. Это условие необходимо проверять при запуске системы в эксплуатацию и всякий раз, когда появляются изменения в системе или операционных параметрах. Необходимо провести анализ градуировочной смеси с применением тех же условий, которые применялись для проб и вычислить коэффициент чувствительности F для каждого алкана относительно декана, применяя Формулу (2):

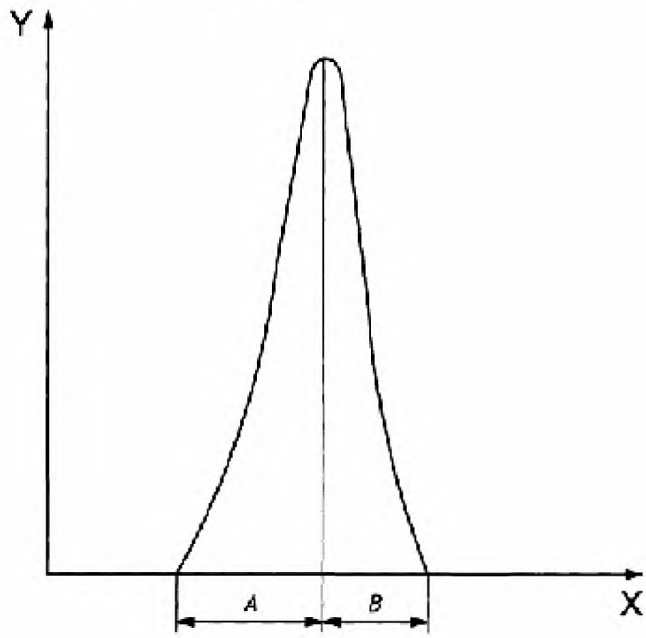
$$F_n = \frac{m_n / A_n}{m_{10} / A_{10}}, \qquad (2)$$

где m_n - масса алкана в смеси;
A_n - площадь пика алкана;
m_{10} - масса декана в смеси;
A_{10} - площадь пика декана.

Относительный коэффициент чувствительности F_n каждого алкана не должен отклоняться от 1,0 более чем на $\pm$ 0,1.

8.5 Ассиметрия пика

Необходимо определить ассиметрию в пике (отношение A/B) в градуировочной смеси, как это показано на Рисунке 2.



где X - время;
Y - чувствительность записывающего устройства;
A - ширина передней части пика при 5 % высоте пиковой точки;
B - ширина задней части пика при 5 % высоте пиковой точки.

Рисунок 2 – Ассиметрия пика

Ассиметрия пика должна находиться в диапазоне от 0,5 до 2,0. Если ассиметрия от пиковых значений находится за пределами данного диапазона, при необходимости нужно провести анализ градуировочной смеси, используя меньшее количество проб разбавленного раствора, чтобы избежать искажения пиковых значений.

ПРИМЕЧАНИЕ Ассиметрия часто является показателем перегрузки пробы в колонке, в результате чего возникает смещение в высшей точке пика по отношению к неперегруженным пикам. В случаях перегрузки колонки вероятно искажение времени удержания и, как результат, погрешности в определении точки кипения. Загрузка колонки жидкой фазы оказывает прямое воздействие на допустимый размер пробы.

9 Градуировка (методика поверки)

9.1 Протокол последовательности анализа

9.1.1 Для того, чтобы достичь максимальной воспроизводимости, необходимо определять порядок проведения анализов и следовать ему. Порядок должен включать охлаждение печи до начальной температуры, времени установления равновесия, ввод пробы и запуск системы, анализ и время удержания окончательной температуры.

9.1.2 После проверки хроматографа на соответствие эксплуатационным требованиям необходимо запрограммировать температуру колонки до максимальной и удерживать ее в течение определенного времени. Затем, следуя протоколу последовательности анализа, следует охладить колонку до начальной стартовой температуры.

9.1.3 Во время охлаждения колонки и установления равновесия необходимо подготовить систему интегратора/компьютера для приема данных. При удержании или при градуировке чувствительности детектора следует использовать режим обнаружения пиковых значений. Для определения проб и компенсирования базовой линии следует использовать режим пространственного среза интеграции. Рекомендованная скорость среза по данному методу составляет 1 Гц (1 срез в минуту).

9.1.4 В установленное время необходимо ввести градуировочную смесь или пробу в хроматограф, либо не производить ввод (холостая базовая линия). Во время ввода следует запустить временной цикл хроматографа и режим приема данных интегратором/компьютером. Необходимо соблюдать данный порядок последовательности анализов для всех дальнейших анализов, холостых проб и градуировок.

9.2 Конфлюэнтный анализ базовой линии

Конфлюэнтный (холостой) анализ базовой линии необходимо проводить не менее одного раза в день, используя технику отбора проб, за исключением тех дней, когда не производился ввод проб в прибор.

ПРИМЕЧАНИЕ Холостой анализ необходим по причине роста хроматографической базовой линии при приближении к максимальной температуре колонки. На устойчивость базовой линии влияют: протекание колонки, протекание мембраны, контроль температуры детектора, устойчивость газа-носителя и газа-детектора, утечки, отклонения контрольно-измерительных приборов.

Отнимите результаты холостого анализа от результатов анализа пробы и удалите из хроматограммы все данные, содержащие слои без проб.

ПРИМЕЧАНИЕ Холостой анализ необходим во время обычного случая подъема базовой линии хроматографа в связи с максимальной температурой колонки. На стабильность базовой линии влияют следующие факторы: расшлывание диафрагмы, контроль температуры детектора, неизменяемость потоков газа в детекторе, неизменяемость потока газа носителя/газа детектора, утечка и дрейф показания приборов.

Необходимо периодически проводить холостые анализы для фиксации показаний устойчивости базовой линии.

9.3 Сравнение времени удержания с градуированной кривой точек кипения

9.3.1 Анализ времени удержания в сравнении с градуированной кривой точек кипения должен проводиться, как минимум, каждый раз при проведении испытаний.

Необходимо ввести соответствующее количество (от 0,2 мкл до 2,0 мкл) градуировочной смеси в хроматограф в соответствии с протоколом последовательности анализа.

9.3.2 Необходимо подготовить таблицу со шкалой градуировки на основе результатов анализа градуировочной смеси путем записи времени удержания и обычной температуры точек кипения для каждого из компонентов смеси. Точки кипения температур алканов указаны в Таблице 1.

9.3.3 Необходимо нанести на диаграмму время удержания каждого пикового значения в сравнении с соответствующей температурой точки кипения для данного компонента. Кривая градуировки показана на Рисунке 3.

9.3.4 Следует убедиться, что точки опоры градуированной кривой охватывают диапазон при высокой и низкой температуре точек кипения пробы. В идеале, градуированная кривая времени удержания должна быть линейной относительно кривой температуры точек кипения пробы, но использование хроматографа таким образом, чтобы кривая устранялась полностью, является нецелесообразным.

ПРИМЕЧАНИЕ Большая вероятность отклонения от линейности связана с алканами с низкими точками кипения, которые относительно быстро извлекаются в колонке из абсорбента и имеют большое различие в температурах точек кипения. Чем ниже температура начала кипения пробы, тем ниже исходная точка анализа.

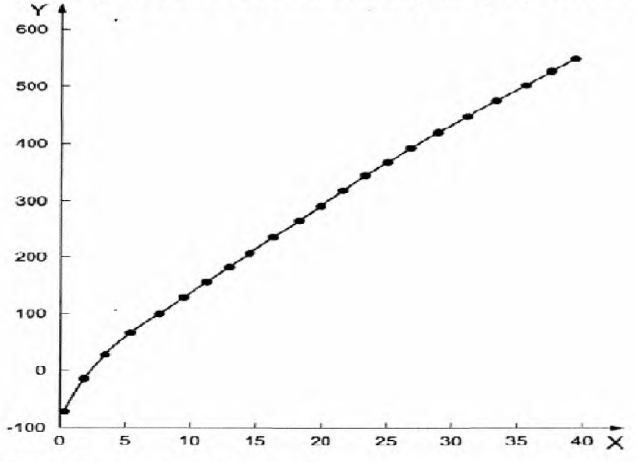
9.4 Анализ стандартной пробы

9.4.1 Стандартная проба (5.5) применяется для верификации хроматографического и вычислительного процессов.

В качестве стандартной пробы может использоваться вторичный эталонный материал при условии, что он соответствует следующим критериям:

a) основные свойства и диапазон кипения вторичного эталонного материала аналогичны с основными свойствами и диапазону анализируемой пробы;

b) в качестве значений распределения точек кипения вторичного эталонного материала необходимо брать средние значения анализа вторичного эталонного материала, при котором первичный эталонный материал (5.5) достигает нормы.



X - время удержания, мин.;
Y - точка кипения, °C

Рисунок 3 – Типичная градуированная кривая

9.4.2 Во время проведения испытаний необходимо проводить анализ основной стандартной пробы (5.5) или вторичного эталонного материала не менее одного раза в день. Проводите анализ стандартной пробы в соответствии с протоколом последовательности анализов согласно 9.1. Соберите данные пространственного разрешения и подготовьте отчет о распределении точек кипения в соответствии с 12.1.

9.4.3 Результаты анализа стандартной пробы (5.5) (можно использовать производственную партию 1 или 2) не должны отклоняться от значений, указанных в Таблице 4, более чем на допустимый диапазон, определенный воспроизводимостью, указанной в 13.3.

Таблица 4 –Значения температуры для газойля №1 по ASTM

Восстановленный процент	Температура, °С	
	Производственная партия 1	Производственная партия 2
[a]	114	115
5	143	151
10	169	176
15	196	201
20	221	224
30	258	259
40	287	289
50	312	312
60	332	332
70	354	354
80	376	378
90	404	407
95	425	428
[b]	475	475

[a] - температура начала кипения
[b] - температура конца кипения

10 Процедура выполнения анализа

10.1 Подготовка пробы

10.1.1 Количество введенной пробы не должно перегружать стационарную фазу емкости колонки и превышать линейный диапазон детектора.

ПРИМЕЧАНИЕ Проба с узким диапазоном пределов кипения требует вливания меньшего количества, чем проба с широким диапазоном пределов кипения.

10.1.2 Объем неподвижной фазы колонки может измеряться на основе хроматограммы градуировочной смеси (5.4). Для вычисления максимального объема компонента, который может выдержать неподвижная фаза без перегрузки, можно вводить различные объемы градуировочной смеси согласно 8.5. Следует записать пиковую высоту данного количества пробы. Максимальная интенсивность сигнала пробы не должна превышать данную пиковую высоту.

10.1.3 Пробы с низкой вязкостью должны вводиться в неразбавленном виде с использованием шприца при температуре окружающей среды. Пробы, которые слишком вязки или воскообразны, могут разбавляться сероуглеродом с применением шприца.

10.1.4 Стандартные вводимые объемы проб показаны Таблицах 5 и 6.

Таблица 5 – Стандартные вводимые объемы проб для насадочных колонок

Загрузка неподвижной среды, %	Количество чистой пробы, мкм
10	1,0
5	0,5

Таблица 6 – Стандартные вводимые объемы проб для капиллярных колонок

Толщина пленки, мкм	Количество проб без примеси, мкл
от 0,8 до 1,5	от 0,1 до 0,2
от 1,8 до 3,0	от 0,1 до 0,5
от 3,0 до 5,0	от 0,2 до 1,0

10.2 Анализ проб

Используя протокол последовательности анализа согласно 9.1, следует ввести определенное количество пробы в газовый хроматограф. Во время введения необходимо запустить временный цикл хроматографа и режим получения данных с интегратора/компьютера.

11 Расчеты

11.1 Необходимо откорректировать площадь пика проб для детектора путем вычитания площадей пиков каждого холостого анализа. Во время работы следует суммировать полученные площади пиков для получения площади с кумулятивной активностью для каждого интервала времени.

11.2 Следует записать площадь с кумулятивной активностью в базовой точке линии хроматографа, которая становится устойчивой в конце первого запуска. Необходимо двигаться обратно вдоль хроматографа до тех пор, пока кумулятивная область не станет равна 99,5 % от всей площади и отметить данную точку как точку конца кипения.

ПРИМЕЧАНИЕ Определение точки конца кипения может быть наиболее трудным этапом настоящего метода. Некоторые пробы имеют очень длинные хвостовые области в виду постепенного понижения тяжелых материалов в хроматографе. Данный факт вкупе с природной тенденцией повышения базовой линии хроматографии в конце прогона по причине протекания мембраны и/или колонки и/или извлечения из абсорбента тяжелых компонентов предыдущих проб может препятствовать возвращению хроматографа точно в оригинальную базовую линию, установленную до температуры начала кипения проб. Таким образом, наиболее подходящей процедурой является проверка каждый раз ближе к концу прогона площадей пиков для определения точки, в которой частота изменения хроматографического сигнала достигают постоянной низкой величины, менее 0,00001 % от общей площади пика в секунду.

11.3 Следует вести наблюдение за площадью распространения пробы от начала прогона до начала функционирования, при котором область с кумулятивной активностью должна быть равна 0,5 % от всей площади и отметить эту точку как начало кипения. Если

сероуглерод используется как растворитель, то в расчетах изменение его свойств должно быть проигнорировано.

11.4 Необходимо при каждом временном интервале отделить область с кумулятивной активностью в интервале между началом кипения и концом кипения от всей площади распространения пробы и умножить на 100 для получения процентного состава совокупной площади.

11.5 Следует записать в таблицу площадь с кумулятивной активностью в процентах, полученных при каждом интервале и в конце интервала времени удержания. Необходимо определить время удержания от 1 % до 99 %, при необходимости используя линейную интерполяцию.

11.6 Для каждого процентного состава и его сопутствующего времени удержания, следует определить соответствующую температуру кипения для шкалы градуировки (см. 9.3.2). Необходимо использовать линейную интерполяцию между точками на графике.

12 Отображение результатов

12.1 Необходимо предоставить отчет по температурным пределам с точностью до 0,5 °С в интервале между 1 % и 99 % , а также в точках начала и конца кипения.

12.2 Если график кривой распределения точек кипения необходим, должна использоваться бумажная лента с дробным делением и следует на ней отметить каждую точку кипения соответствующего процентного соотношения. Необходимо отметить точку ТНК при 0 % и точку ТКК при 100 % и нарисовать кривую, соединяя точки.

13 Погрешность результатов

13.1 Общие сведения

Величина погрешности, установленная в результате межлабораторного испытания в соответствии с ISO 4259, приведена в 13.2 и 13.3.

13.2 Повторяемость

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами, полученными одним и тем же оператором на одном и том же аппарате при постоянных условиях с идентичным материалом, при нормальном и правильном выполнении метода испытания может превышать значения, приведенные в Таблице 7, только в одном случае из двадцати.

Таблица 7 – Значения повторяемости

Процент восстановленный, %	Повторяемость, °С
[b]	0,011 X [a]
5	0,003 2 (X + 100)
от 10 до 40	0,8
от 50 до 90	1,0
95	1,2
[c]	3,2

Таблица 7 *(продолжение)*

Процент восстановленный, %	Повторяемость, °С
[a] - X - средняя величина двух результатов, °С; [b] - температура начала кипения; [c] - температура конца кипения.	

13.3 Воспроизводимость

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами, полученными различными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном материале, в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода может превышать значения, приведенные в Таблице 8, только в одном случае из двадцати.

Таблица 8 – Значения воспроизводимости

Процент восстановленный, %	Воспроизводимость, °С
[b]	0,066 X [a]
от 5 до 20	0,015 (X+100)
30	0,013 (X+100)
от 40 до 90	4,3
95	5,0
[c]	11,8
[a] - X - средняя величина двух результатов, °С; [b] - температура начала кипения; [c] - температура конца кипения.	

14 Отчет испытания

Если требуется отчет, то он должен содержать следующую информацию:
a) ссылка на данный стандарт;
b) вид и полная идентификация тестовой продукции;
c) результат испытания;
d) любое отступление от стандарта по соглашению или в иных оговоренных случаях;
e) дата испытания.

Приложение А
(информационное)

Расчет эквивалентных данных ISO 3405

А.1 Общие положения

Корелляционная модель анализа распределения пределов кипения на газовом хроматографе, описанная в настоящем стандарте, представлена для расчетов данных, эквивалентных ISO 3405.

Корелляционная модель может быть применена только для дизеля и реактивного топлива, за исключением биодизеля, при необходимости придерживаясь проб в соответствии с Разделом 7.

Корелляционная модель утверждена анализом процедуры несоответствия согласно ISO 4259.

При использовании настоящего приложения могут быть получены допустимые данные, эквивалентные данным ISO 3405.

А.2 Процедура

Эквивалентные данные ISO 3405 рассчитываются из данных, полученных методом настоящего стандарта, используя Формулу (А.1) и коэффициентов, указанных в Таблице А.1.

$$t_n = a_0 + a_1 \cdot T_{n-1} + a_2 \cdot T_n + a_3 \cdot T_{n+1}, \qquad (A.1)$$

где t_n - температура n-ой точки кипения в соответствии с ISO 3405;

a_i - значение i-го коэффициента по Таблице А.1;

T_n - температура n-ой точки кипения, в соответствии с настоящим стандартом.

А.3 Обоснование метода

Корелляционная модель основана на данных, полученных из 46 проб топлива для реактивных двигателей и 39 проб дизельного топлива, проанализированных с помощью методов в соответствии с требованиями ISO 3405 и настоящим стандартом. Для нахождения коэффициентов восстановления на основе корелляционной модели должен применяться регрессионный анализ. Модель погрешности определяется методом двойной проверки в соответствии с ISO 4259, основанных на данных, полученных из 5 проб топлива для реактивных двигателей и 6 проб дизельного топлива, которые были проанализированы 38 вспомогательными лабораториями с помощью метода, приведенного в настоящем стандарте и 201 лабораторией с помощью метода согласно ISO 3405.

В ходе коррекции результатов с помощью корелляционной модели получена новая матрица корреляции, приведенная в Таблице А.1.

Оба метода являются верными для нахождения отличий между пробами.

Таблица А.1 – Коэффициенты корреляции

t_n, %	a_0	a_1	a_2	a_3	T_n		
[a]	25,351	0,32216	0,71187	-0,04221	$T_{ТНК}$	T_5	T_{10}
5	18,822	0,06602	0,15803	0,77898	$T_{ТНК}$	T_5	T_{10}
10	15,173	0,20149	0,30606	0,48227	T_5	T_{10}	T_{20}
20	13,141	0,22677	0,29042	0,46023	T_{10}	T_{20}	T_{30}
30	5,7766	0,37218	0,30313	0,31118	T_{20}	T_{30}	T_{50}
50	6,3753	0,07763	0,68984	0,18302	T_{30}	T_{50}	T_{70}
70	-2,8437	0,16366	0,42102	0,38252	T_{50}	T_{70}	T_{80}
80	-0,21536	0,25614	0,40925	0,27995	T_{70}	T_{80}	T_{90}
90	0,09966	0,24335	0,32051	0,37357	T_{80}	T_{90}	T_{95}
95	0,89880	-0,09790	1,03816	-0,00894	T_{90}	T_{95}	$T_{ТКК}$
[b]	19,444	-0,38161	1,08571	0,17729	T_{90}	T_{95}	$T_{ТКК}$

——

[a] - температура начала кипения;
[b] - температура конца кипения.

А.4 Степень точности и погрешности

Основываясь на несущественном различии метода, можно допустить, что воспроизводимость конвертируемых данных в эквивалентные хроматографические данные, описанные в ISO 3405, равнозначна воспроизводимости данных газовой хроматографии.

Воспроизводимость метода после преобразования данных настоящего стандарта в данные, эквивалентные ISO 3405, указана в Таблице А.2

Таблица А.2 – Воспроизводимость метода

t_n	ТНК	5 %	10 %	20 %	30 %	50 %	70 %	80 %	90 %	95 %	ТКК
R[a]	13,71	11,80	10,73	8,83	7,39	6,96	7,03	7,62	8,85	17,32	12,94
[a] - R – воспроизводимость, выраженная в °C											

Приложение В
(информационное)

Метод ускоренного анализа

В.1. Общие положения

Метод, описанный в настоящем стандарте, широко используется. Необходимо ввести более быстрый аналитический метод. Возможно уменьшение времени проведения анализа в 5 раз без инструментальной адаптации. Настоящее приложение описывает метод, при котором время анализа, равное 40 минутам, будет уменьшено до 10 минут. Данный метод относится к ускоренному анализу.

Существует также метод имитированной дистилляции, который представим в виде отчета, для которого время анализа составляет менее 2 минут. Такой метод основывается на ускоренном анализе, и не описывается в настоящем приложении.

Согласно [2] исследовательский отчет со вспомогательными данными является доступным.

В.2 Процедура

В.2.1 Размеры колонки, необходимые для уменьшения времени ускоренной процедуры, описаны в 8.2, кроме случая со значением 35 °С/мин. Таблица В.1 описывает стандартные эксплуатационные условия ускоренного анализа.

Таблица В.1 – Стандартные размеры колонки для ускоренного анализа

Длина колонки, м	10
Внутренний диаметр колонки, мм	0,53
Неподвижная среда	HP-1
Толщина неподвижной среды, мкм	0,88
Транспортирующий газ	Гелий
Расход транспортирующего газа, миллиметры в минуту	26
Температура начала кипения , °С	40
Температура конца кипения, °С	360
Уровень программирования, °С/мин	35
Детектор	FID
Температура детектора, °С	360
Начальная температура инжектора, °С	100
Уровень программирования инжектора, °С/мин	35
Окончательная температура инжектора, °С	360
Количество пробы, мкл	0,1
Концентрация пробы	Без примеси

В.3 Согласование

Испытание метода, приведенного в настоящем стандарте (стандартная процедура), было проведено на 40 аппаратах и испытание ускоренной процедуры на 26 аппаратах. Существенного отклонения при сравнении методов найдено не было [2].

В.4 Степень точности и отклонение

Значения повторяемости установлены в соответствии с Таблицей 7 согласно [2]. Значения воспроизводимости установлены в соответствии с Таблицей 8 согласно [2].

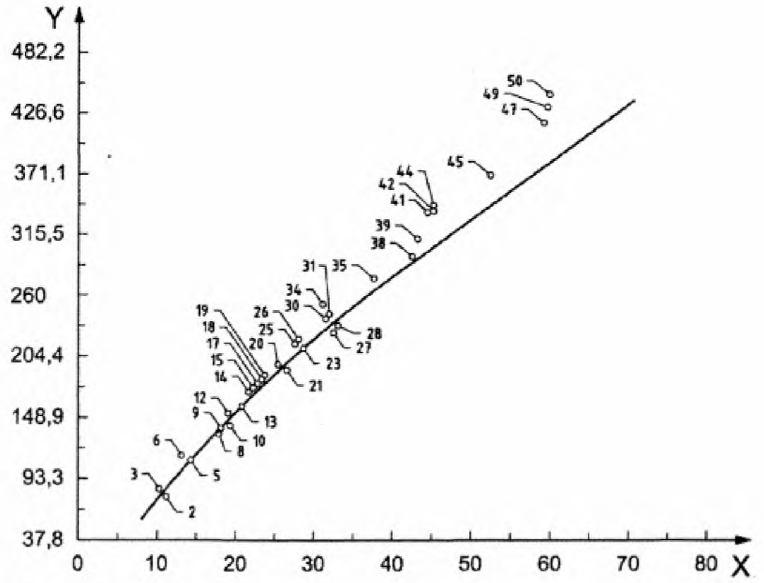
В сравнительных исследованиях не было найдено ни одного существенного отклонения между стандартной и ускоренной процедурой [2]. Если ускоренная процедура выполняется, то должен быть проанализирован основной стандартный материал (5.5) таким образом, чтобы можно было проверить отклонение.

Приложение С
(информационное)

Точки кипения циклических алканов

С.1 Имеется отклонение на графике, отображающем зависимость точек кипения от времени удержания определенной смеси высококипящего поликциклического типа. При сравнении времени удержания данных смесей со временем удержания алканов, эквивалентных атмосферным точкам кипения, наблюдаются циклические соединения алканов, преждевременно извлеченных из силиконовых резиновых колонок. Градуированная кривая для алканов из 36 смесей, кроме n-алканов, начерченных вдоль градуированной кривой, представлена на Рисунке С.1. Идентификация смеси, соответствующая пронумерованным точкам, представлена в Таблице С.1.

При использовании колонки с содержанием разных процентных значений неподвижных проб при различных температурах, наклон и траектория кривой n-алканов (сплошная линия на графике) остаются прежними. Отклонения перегонки точек кипения от кривой, от истинных значений точек кипения приведены в Таблице С.2. Отклонения в точках при давлении, равном 1,333 кПа, но не равном 101,325 кПа, также вводятся в таблицу. Очевидно, что отклонение гораздо меньше при давлении 1,333 кПа. Это отображает данные по дистилляции, произведенные газовым хроматографом, близкие данным вакуумной дистилляции при пониженном давлении. Существует очевидное различие давления пара по отношению к температурным кривым смесей полициклического типа, не имеющей прежнего наклона, как для n-алканов.



X - время удержания, мин;
Y - точка кипения, °С.

Рисунок С.1 –Время удержания точек кипения для нескольких смесей полициклического типа с высокой температурой кипения

Таблица С.1 – Идентификация смеси, соответствующая пронумерованным точкам на Рисунке С.1

Номер точки на Рисунке С.1	Точка кипения, °С	Смесь
2	80	бензол
3	84	тиофен
5	111	толуол
6	116	пиридин
8	136	2,5-диметилтиофен
9	139	1,4-диметилбензол
10	143	дипропилсульфид
12	152	изопропилбензол
13	159	трансгексагидроиндан
14	171	додец-1-ен
15	173	сек – бутил бензол
17	178	2,3-дигидроинден
18	183	бутилбензол
19	186	транс-декалин
20	194	цис-декалин
21	195	дипроилсульфид
23	213	додец-1-ен
25	218	нафталин
26	221	2,3-бензотиофен
27	227	диамилсульфид
28	234	1,3,5 – три-изопропилбензол
30	241	2-метилнафталин
31	245	1-метилнафталин
34	254	индол
35	279	аценафтен
38	298	децил бензол
39	314	октадец-1-ен
41	339	фенантрен
42	342	антрацен
44	346	акридин
45	395	пирен
47	424	трифенилен
49	438	нафтацен
50	447	хризен

Таблица С.2 – Смещения от истинной точки кипения (ИТК) в соответствии с настоящим стандартом

Смесь	ИТК	Отклонения от ИТК	
	°С при 101,325 кПа	°С при 101,325 кПа	°С при 1,333 кПа
бензол	80	+4	-2
тиофен	86	+4	+1
толуол	111	+2	-1
1,4-диметилбензол	139	0	+2
додецил-1-ен	213	0	0
нафталин	218	-12	-4
2,3-бензотиофен	221	-13	0
2-метилнафталин	241	-12	-2
1-метилнафталин	245	-12	-5
дибензотиофен	332	-32	--6
фенантрен	339	-35	-8
антрацен	342	-36	-8
пирен	395	-48	-16
хризен	447	-60	[a]

[a] - нет данных при 1,333 кПа для хризена

С.2 Настоящее несоответствие не приводит к ошибке по сравнению с лабораторной дистилляцией, так как в таких процедурах при защите от трещин на пробе в верхней части колонки при температуре 260 °С давление уменьшается. Таким образом, дистилляционные данные подвергаются воздействию некоторых отклонений, фиксированные газовым хроматографом. Сравнение данных, полученных из истинной точки кипения дистилляции с полученной имитированной дистилляцией газового хроматографа на трех высококипящих нефтяных фракциях показано в Таблице С.3. Истинные точки кипения дистилляции были сделаны с помощью вращающихся пластинок ленточных колонок при давлении 0,133 кПа.

С.3 Некондиционная нефть содержит высокий процент полициклических ароматических соединений и высокосернистый газойль кокса, включающий сернистые соединения кольцевого типа и комплекс олеиновых видов.

Таблица С.3 – Дистилляция тяжелого газойля

Масса %	Чистый газойль		Высокосернистый газойль коксования		Некондиционная нефть	
	ИТК, °С	GC[a], °С	ИТК, °С	GC[a], °С	ИТК, °С	GC[a], °С
IB	230	215	223	209	190	176
10	269	263	274	259	318	302
20	304	294	296	284	341	338
30	328	321	316	312	357	358
40	343	348	336	344	377	375
50	367	373	356	364	390	391
60	394	398	377	386	410	409
70	417	424	399	410	425	425
80	447	451	427	434	445	449

Таблица С.3 *(продолжение)*

Масса %	Чистый газойль		Высокосернистый газойль коксования		Перелитая нефть	
	ИТК, °С	GC[a], °С	ИТК, °С	GC[a], °С	ИТК, °С	GC[a], °С
90	-	448	462	467	-	469
95	-	511	482	494	-	492
100	-	541	-	-	-	541

[a] - точка кипения, установленная газовым хроматографом в соответствии с настоящим стандартом

Библиография

[1] API Project 44, Report, October, 1972 (Проект 44 API, Отчет, октябрь, 1972).

[2] EI Research Report IP 406, Determination of boiling range distribution of distillates and lubricating oil – Gas chromatography method – Precision Evaluation in IP 406, available from the Energy Institute, 61 New Cavendish Street, London W1G 7 AR, United Kingdom (EI Исследовательский отчет IP 406, Определение распределения диапазона кипения продуктов дистилляции и смазочного материала. Метод газового хроматографа. Точная оценка в IP 406 доступный в Институте Энергетики).

Приложение Д.А
(информационное)

Сведения о соответствии государственных стандартов ссылочным международным стандартам (международным документам)

Обозначение и наименование международного стандарта, международного документа	Степень соответствия	Обозначение и наименование государственного стандарта
ISO 3170:2004 Petroleum liquids – Manual sampling (Нефть и нефтепродукты. Ручные методы отбора проб)	IDT	СТ РК ИСО 3170-2006 Нефть и нефтепродукты. Ручные методы отбора проб
ISO 3171:1988 Petroleum liquids – Automatic pipeline sampling (Нефтепродукты. Жидкие углеводороды. Автоматический отбор проб из трубопроводов)	IDT	СТ РК ИСО 3171-2007 Нефтепродукты. Жидкие углеводороды. Автоматический отбор проб из трубопроводов
ISO 3405:2000 Petroleum products – Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure (Нефтепродукты. Метод определения фракционного состава при атмосферном давлении)	IDT	СТ РК ИСО 3405-2008 Нефтепродукты. Метод определения фракционного состава при атмосферном давлении
ISO 4259:2006 Petroleum products – Determination and application of precision data in relation to methods of test (Нефтепродукты. Определение и применение показателей точности методов испытаний)	IDT	СТ РК ИСО 4259-2008 Нефтепродукты. Определение и применение показателей точности методов испытаний

УДК 662.76:006.354 **МКС 75.080**

Ключевые слова: газовая хроматография, алканы, углеводороды, корреляционная модель, колонка, базовая линия, шкала, детектор, градуированная кривая, точки кипения, пик, хроматограмма

Басуға _____ ж. қол қойылды Пішімі 60х84 1/16
Қағазы офсеттік. Қаріп түрі «KZ Times New Roman»,
«Times New Roman»
Шартты баспа табағы 1,86. Таралымы ____ дана. Тапсырыс ____

«Қазақстан стандарттау және сертификаттау институты»
республикалық мемлекеттік кәсіпорны
010000, Астана қаласы, Орынбор көшесі, 11 үй,
«Эталон орталығы» ғимараты
Тел.: 8 (7172) 79 33 24

gost.e-ecolog.ru