ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ГОСТ ISO 22854-2015

НЕФТЕПРОДУКТЫ ЖИДКИЕ

Определение группового содержания углеводородов и кислородсодержащих соединений в автомобильном бензине и автомобильном этанольном топливе (Е85) методом многомерной газовой хроматографии

НАФТАПРАДУКТЫ ВАДКІЯ

Вызначэнне групавога змяшчэння вуглевадародаў і кіслародзмяшчальных злучэнняў у аўтамабільным бензіне і аўтамабільным этанольным паліве (Е85) метадам шматмернай газавай храматаграфіі

(ISO 22854:2014, IDT)

Издание официальное

Госстандарт

Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации (ЕАСС) представляет собой региональное объединение национальных органов по стандартизации государств, входящих в Содружество Независимых Государств. В дальнейшем возможно вступление в ЕАСС национальных органов по стандартизации других государств.

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0-92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2-2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены».

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН научно-производственным республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)

2 ВНЕСЕН Госстандартом Республики Беларусь

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 75-П от 27 февраля 2015 г.)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 22854:2014 Liquid petroleum products – Determination of hydrocarbon types and oxygenates in automotive-motor gasoline and in ethanol (E85) automotive fuel – Multidimensional gas chromatography method (Нефтепродукты жидкие. Определение группового углеводородного состава и кислородсодержащих соединений в автомобильном бензине и автомобильном этанольном топливе (Е85). Метод многомерной газовой хроматографии).

Международный стандарт разработан техническим комитетом по стандартизации CEN/TC 19 «Газообразные и жидкие топлива, смазочные материалы и родственные продукты нефтяного, синтетического и биологического происхождения» Европейского комитета по стандартизации (CEN) совместно с техническим комитетом по стандартизации ISO/TC 28 «Нефтепродукты и смазочные материалы» Международной организации по стандартизации (ISO).

Перевод с английского языка (en).

Официальные экземпляры международного стандарта, на основе которого подготовлен настоящий межгосударственный стандарт, и стандартов, на которые даны ссылки, имеются в Госстандарте Республики Беларусь.

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

Степень соответствия — идентичная (IDT)

5 ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 25 мая 2015 г. № 29 непосредственно в качестве государственного стандарта Республики Беларусь с 1 марта 2016 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных (государственных) стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных (государственных) органов по стандартизации.

© Госстандарт, 2016

Настоящий стандарт не может быть воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

Введение

Международный стандарт ISO 22854:2014, на основе которого подготовлен настоящий стандарт, представляет собой обновленный вариант его предыдущей версии (ISO 22854:2008), которая применялась для определения насыщенных, олефиновых, ароматических и кислородсодержащих углеводородов в автомобильном бензине в соответствии европейскими требованиями. В результате проведения последних сравнительных испытаний было установлено, что в область распространения международного стандарта (ISO 22854) может быть включен (без изменения метода) бензин с более высоким содержанием этанола, чем было указано в первом издании стандарта. Действующая версия международного стандарта (ISO 22854:2014) распространяется на автомобильные бензины с содержанием этанола до 10 % (*V/V*) (E10) включительно.

При проведении межлабораторных испытаний, организованных CEN, было установлено, что данный метод может применяться для анализа бензинов с высоким содержанием этанола [также называемых автомобильным этанольным топливом (топливом E85)] при условии разбавления пробы компонентом, который не оказывает мешающее влияние на определение любого из анализируемых компонентов или группы компонентов. Указания по проведению данного анализа приведены в 8.2.

Показатели прецизионности, полученные для метанола, не согласуются с расчетными значениями, приведенными в настоящем стандарте. Расчетные показатели прецизионности для метанола не устанавливались, поскольку потребность в указанных данных проявлена не была. Если метанол присутствует в пробе автомобильного бензина, определение его содержания предпочтительнее проводить путем применения другого подходящего метода, например указанного в [1].

Метод испытания, установленный в настоящем стандарте, соответствует методу испытания [2].

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

НЕФТЕПРОДУКТЫ ЖИДКИЕ
Определение группового содержания углеводородов и кислородсодержащих соединений в автомобильном бензине и автомобильном этанольном топливе (Е85) методом многомерной газовой хроматографии

НАФТАПРАДУКТЫ ВАДКІЯ
Вызначэнне групавога змяшчэння вуглевадародаў і кіслародзмяшчальных злучэнняў у аўтамабільным бензіне і аўтамабільным этанольным паліве (Е85) метадам шматмернай газавай храматаграфіі

Liquid petroleum products.
Determination of hydrocarbon types and oxygenates in automotive-motor gasoline and ethanol (E85) automotive fuel by multidimensional gas chromatography method

Дата введения 2016-03-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает газохроматографический метод определения насыщенных, олефиновых и ароматических углеводородов в автомобильном бензине и автомобильном этанольном топливе (Е85). Метод, установленный в настоящем стандарте, также может применяться для определения содержания бензола, кислородсодержащих соединений и общего содержания кислорода.

Примечание 1 – В настоящем стандарте единицы измерения % (*m/m*) и % (*V/V*) применяют для обозначения массовой доли μ и объемной доли φ соответственно.

Настоящий стандарт устанавливает две процедуры испытания: А и В.

Процедура А применяется для автомобильных бензинов с общим содержанием ароматических углеводородов до 50 % (*V/V*), общим содержанием олефиновых углеводородов от 1,5 % (*V/V*) до 30 % (*V/V*), содержанием кислородсодержащих соединений от 0,8 % (*V/V*) до 15 % (*V/V*), общим содержанием кислорода от 1,5 % (*m/m*) до 3,7 % (*m/m*) и содержанием бензола до 2 % (*V/V*). Система испытания может применяться для определения объемной доли эфиров с числом атомов углерода 5 и более в диапазоне значений до 22 % включительно, однако прецизионность метода в указанном диапазоне не установлена.

Несмотря на то, что метод, установленный в настоящем стандарте, может применяться для определения содержания олефинов до 50 % (*V/V*), прецизионность метода для олефинов была установлена только в диапазоне от 1,5 % (*V/V*) до 30 % (*V/V*).

Несмотря на то, что метод, установленный в настоящем стандарте, разрабатывался главным образом для анализа автомобильных бензинов, содержащих оксигенаты, данный метод также может применяться для анализа других углеводородных фракций с аналогичным температурным диапазоном кипения, например для анализа нафты и продуктов риформинга.

Примечание 2 – Показатели прецизионности при применении процедуры А для кислородсодержащих соединений установлены с использованием проб автомобильных бензинов, содержащих этилтретбутиловый эфир (ETBE), метилтретбутиловый эфир (MTBE), третамилметиловый эфир (TAME), изопропанол, изобутанол, третбутанол, метанол и этанол. Показатели прецизионности, полученные для метанола, не согласуются с расчетными значениями, приведенным в настоящем стандарте. Возможность применения настоящего стандарта была также подтверждена для определения н-пропанола, ацетона и диизопропилового эфира (DIPE). Однако показатели прецизионности для указанных соединений не установлены.

Процедура В описывает проведение анализа кислородсодержащих групп (этанола, метанола, эфиров, спиртов С3 – С5) в (автомобильных) этанольных топливах с объемной долей этанола от 50 % (*V/V*) до 85 % (*V/V*). Бензин перед газохроматографическим анализом разбавляется компонентом, не содержащим кислород, для уменьшения содержания этанола до значения менее 20 % (*V/V*). Если

Издание официальное

содержание этанола известно, коэффициент разбавления определяют с учетом данного содержания. Если содержание этанола неизвестно, при анализе пробы разбавление рекомендуется проводить в соотношении 4:1.

Примечание 3 – Для процедуры В показатели прецизионности могут применяться при объемной доле этанола от 50 % (*V/V*) до 85 % (*V/V*). В отношении объемной доли эфиров показатели прецизионности, приведенные в таблице 6, могут применяться для проб с содержанием эфиров до 11,0 % (V/V). В отношении объемной доли высших спиртов данные были получены в слишком ограниченном количестве для полноценного расчета показателей прецизионности, и поэтому данные, приведенные в таблице 6, являются только справочными.

Примечание 4 – При разработке метода, установленного в настоящем стандарте, его область распространения была ограничена бензинами с температурой конца кипения не выше 215 °С.

Примечание 5 – Пики ароматических углеводородов С9 и С10 могут перекрываться. Однако результат определения общего содержания указанных соединений является достоверным. Изопропилбензол отделяется от ароматических углеводородов С8 и выходит вместе с другими ароматическими соединениями С9.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения).

ISO 3170:2004 Petroleum liquids – Manual sampling (Нефтепродукты жидкие. Ручной отбор проб)

ISO 3171:1988 Petroleum liquids – Automatic pipeline sampling (Нефтепродукты жидкие. Автоматический отбор проб из трубопроводов)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применяют следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **группа углеводородов** (hydrocarbon group): Семейство углеводородов, например насыщенные углеводороды, олефиновые углеводороды и т. п.

3.1.1 **насыщенные углеводороды; насыщенные соединения** (saturated hydrocarbon; saturate): Углеводороды с линейной цепью или циклического строения, не содержащие двойных связей, с числом атомов углерода от 3 до 12.

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

3.1.2 **олефиновые углеводороды; олефины** (olefinic hydrocarbon; olefin): Углеводороды, содержащие двойные или тройные связи, с числом атомов углерода от 3 до 10.

Пример – н-Олефины, изоолефины и циклические олефины.

3.1.3 **ароматические углеводороды; ароматические соединения** (aromatic hydrocarbon; aromatic): Циклические углеводороды с чередующимися двойными и одинарными связями между атомами углерода, образующими кольцо.

Пример – Бензол, толуол и высшие гомологи ряда с числом атомов углерода от 6 до 10 и нафталины с числом атомов углерода до 12.

3.2 **оксигенаты; кислородсодержащие соединения** (oxygenate; oxygenated compound): Углеводороды, содержащие кислородную группу и допускаемые к применению в качестве добавок в соответствии с действующими техническими требованиями, установленными для бензинов.

Пример – Спирты и эфиры.

Примечание 1 – См. раздел 1, примечание 2.

3.3 **отдельная группа** (partial group; PG): Индивидуальная группа углеводородов с одинаковым числом атомов углерода, образованная либо одним соединением, например толуолом, либо смесью изомеров.

Пример – Смесь н-бутана с изобутаном.

4 Сущность метода

4.1 Процедуры А и В предусматривают использование одинаковых способов разделения и анализа, различие в процедурах заключается в том, что процедура В предусматривает разбавление пробы. Растворитель для растворения при интегрировании не учитывается, что делает возможным получение результатов после нормализации к 100 % в отношении неразбавленной пробы.

4.2 Проба анализируемого автомобильного бензина разделяется на углеводородные группы газохроматографическим методом, предусматривающим использование специальной системы соединения и переключения колонок.

Проба автомобильного бензина вводится в газохроматографическую систему и после ее испарения разделяется на различные группы. Детектирование всегда осуществляется с использованием пламенно-ионизационного детектора (ПИД).

4.3 Массовая концентрация каждого детектируемого соединения или группы углеводородов определяется путем коррекции площадей детектируемых пиков с использованием относительных коэффициентов отклика (см. 9.2) с последующим приведением (нормализацией) скорректированных значений к 100 %. В случае проб автомобильных бензинов, содержащих оксигенаты, которые не могут быть определены методом, установленным в настоящем стандарте, результаты определения углеводородов приводят к 100 % за вычетом величины содержания оксигенатов, установленной другим методом. Объемную концентрацию каждого детектируемого соединения или группы углеводородов определяют путем преобразования [с использованием значений плотности (см. 9.3)] рассчитанных значений массовой концентрации детектируемых соединений и последующего приведения преобразованных значений к 100 % (последующей нормализации).

Предупреждение – Для обеспечения корректного выполнения метода важно тщательно следить за правильной идентификацией всех соединений. Особенно это касается идентификации кислородсодержащих соединений вследствие широкого диапазона соответствующих им коэффициентов отклика. Поэтому для правильной идентификации настоятельно рекомендуется проверять вызывающие сомнение оксигенаты с использованием смесей для сравнения, содержащих данные соединения в чистом виде.

4.4 При проведении анализа автомобильный бензин разделяется на группы углеводородов в зависимости от числа атомов углерода. Используя соответствующие относительные коэффициенты отклика, можно рассчитать распределение групп углеводородов в пробе автомобильного бензина по массе.

5 Реактивы и материалы

5.1 **Газы**

Примечание – На линиях подачи гелия, азота и водорода рекомендуется устанавливать фильтры для поглощения влаги.

5.1.1 **Водород** со степенью чистоты не менее 99,995 %.

Предупреждение – Водород взрывоопасен в смеси с воздухом при его концентрации от 4 % (*V/V*) до 75 % (*V/V*). См. руководство изготовителя по эксплуатации оборудования в части утечек в системе.

5.1.2 **Гелий или азот** со степенью чистоты не менее 99,995 %.

Рабочие параметры системы, например температура колонки и ловушки, расход газа-носителя и значения времени переключения клапана, зависят от типа используемого газа-носителя. Использование азота в качестве газа-носителя возможно не для всех конфигураций. Для получения конкретной информации, касающейся использования азота, следует обратиться к изготовителю оборудования.

5.1.3 **Сжатый воздух**

5.2 **Виалы** воздухонепроницаемые и инертные, например оснащенные крышками с резиновой мембраной, покрытой самоуплотняющимся политетрафторэтиленом (ПЭТФ).

5.3 **Растворы сравнения**, представляющие собой товарные автомобильные бензины, используемые для сравнения и сопоставимые по качественному и количественному составу с испытуемой пробой.

Состав раствора сравнения должен быть установлен в результате проведения межлабораторных испытаний или с применением других методов.

Предупреждение – Легковоспламеняющиеся жидкости. Вдыхание паров вредно.

5.4 **Растворитель для разбавления**, используемый согласно процедуре В, не должен оказывать мешающее влияние на определение любого анализируемого компонента. Рекомендуемыми растворителями являются додекан ($C_{12}H_{26}$) или тридекан ($C_{13}H_{28}$).

6 Оборудование

6.1 Газовый хроматограф

Управляемый компьютером прибор для многомерной газовой хроматографии, оснащенный инжектором, пламенно-ионизационным детектором (ПИД), соответствующими колонками и катализатором гидрирования (см. приложение А).

6.2 Переключающие клапаны

Соответствующие переключающие клапаны, используемые в газовом хроматографе для переноса соединений из одной колонки в другую.

Клапаны должны иметь химически неактивную поверхность и малый мертвый объем.

6.3 Ловушки

Соответствующие короткие колонки (см. приложение А), используемые для удерживания определенных химических групп автомобильного бензина путем регулирования температуры.

Процесс абсорбции удерживаемых соединений должен быть обратимым.

Пример – Последовательность анализа может выглядеть следующим образом:

- сначала в ловушке (сульфатная колонка I) абсорбируются спирты и высококипящие ароматические соединения. Оставшиеся ароматические соединения отделяются от других соединений с использованием полярной колонки (например, OV 275):

- эфиры отделяются от оставшейся фракции с использованием другой ловушки (сульфатная колонка II);

- олефины отделяются от насыщенных углеводородов с использованием ловушки для олефинов (например, содержащей соль серебра) в два этапа. Выполнение данного условия необходимо из-за ограниченной способности ловушек указанного типа к удержанию большого количества бутена или всех олефинов. Если емкость колонки является достаточной для данной концентрации олефинов, разделение может проходить в один этап;

- затем оставшиеся насыщенные углеводороды разделяют в зависимости от числа атомов углерода на парафины и нафтены с использованием колонки, заполненной молекулярным ситом 13X;

- далее эфиры элюируются из ловушки (сульфатной колонки II), разделяются и детектируются по температуре кипения;

- олефины десорбируются из ловушки для олефинов и гидрируются на платиновой колонке. Данные соединения разделяются и детектируются в виде соответствующих им насыщенных соединений с использованием молекулярного сита 13X;

- спирты и высококипящие ароматические соединения элюируются из полярной колонки и ловушки (сульфатной колонки I), разделяются с использованием неполярной колонки (заполненной, например, метилсиликоном OV-101) и детектируются по температуре кипения.

Примеры типовых хроматограмм, полученных при указанной выше последовательности элюирования углеводородных фракций, показаны на рисунках В.1 и В.2. Типовая хроматограмма, характерная для метода В, приведена на рисунке В.6.

Предупреждение – Серосодержащие соединения необратимо адсорбируются в ловушке для олефинов и могут уменьшить ее способность к удержанию олефинов. Сера может также адсорбироваться в ловушках для спиртов и смесей эфиров, спиртов и ароматических соединений. Влияние малых количеств соединений серы на различные ловушки или колонки является незначительным, но при испытании проб автомобильных бензинов с высоким содержанием серы следует проявлять осторожность.

7 Отбор проб

7.1 Если в национальных стандартах, устанавливающих требования к топливу, или других нормативных документах не установлены иные требования к отбору проб автомобильных бензинов, пробы отбирают в соответствии с процедурами, приведенными в ISO 3170 (для ручного отбора проб) или ISO 3171 (для автоматического отбора проб из трубопроводов).

8 Проведение испытания

8.1 Подготовка прибора

Подготавливают прибор перед испытанием в соответствии с инструкциями изготовителя.

8.2 Подготовка пробы для испытания

8.2.1 Разбавление пробы – только процедура В

Процедура, описанная в настоящем разделе, используется для анализа проб бензинов с высоким содержанием этанола, составляющим от 50 % (*V/V*) до 85 % (*V/V*) [например, для анализа автомобильного этанольного топлива (Е85)].

Поскольку ловушкой сульфатной колонки I (см. таблицу А.1) не могут удерживаться большие количества этанола, пробу следует разбавить. Выбранный растворитель (5.4) не должен оказывать мешающее влияние на анализ. Степень разбавления должна подбираться таким образом, чтобы содержание этанола в конечном растворе не превышало 20 % (*V/V*). Если содержание этанола известно, коэффициент разбавления определяют с учетом данного содержания. Если содержание этанола неизвестно, при анализе пробы разбавление рекомендуется проводить в соотношении 4:1.

8.2.2 Охлаждение пробы – процедуры А и В

Для предотвращения потерь в результате испарения испытуемую пробу охлаждают. Переносят достаточное количество порции испытуемой пробы в виалу (5.2) и сразу же плотно укупоривают и герметизируют, используя крышку с мембраной с самоуплотняющимся политетрафторэтиленовым покрытием. Испытуемую пробу рекомендуется охлаждать до температуры 0 °С – 5 °С.

8.3 Объем вводимой для испытания пробы

Объем вводимой пробы подбирают таким образом, чтобы емкость колонок не превышалась и сохранялась линейность детектора.

Примечание – Установлено, что введение пробы объемом 0,1 мкл является приемлемым.

8.4 Проверка прибора и условия испытания

Проводят анализ раствора сравнения (5.3) и проверяют правильность параметров прибора, значений времени переключения клапанов и времени удерживания групп углеводородов. При несоответствии указанных параметров настраивают прибор в соответствии с рекомендациями изготовителя и повторно проводят анализ раствора сравнения.

Следует уделять внимание таким соединениям, как бензол, олефины и оксигенаты, находящимся вблизи границ разделения на колонках, селективных по отношению к группам углеводородов. Необходимо правильно идентифицировать кислородсодержащие соединения. Рекомендуется проверять подлинность возможных оксигенатов, используя продукты сравнения, содержащие интересуемые компоненты в чистом виде. В приложении В приведено несколько отдельных хроматограмм для кислородсодержащих соединений, отражающих данные времени их элюирования и возможные мешающие влияния.

8.5 Валидация

Повторно проводят анализ раствора сравнения и сравнивают полученные результаты с согласованными значениями. Абсолютное отклонение от согласованного значения не должно превышать показателей воспроизводимости, приведенных в разделе 11.

Для проверки правильности функционирования прибора настоятельно рекомендуется еженедельно проводить анализ раствора сравнения.

Количественное содержание компонентов в растворах сравнения должно быть аналогичным содержанию данных компонентов в испытуемых пробах. Перед анализом новых кислородсодержащих соединений должна проводиться валидация оборудования.

8.6 Подготовка проб для испытания

Пробу подготавливают для испытания в соответствии с 8.2.

8.7 Подготовка прибора и условия проведения испытания

Прибор подготавливают в соответствии с 8.1 и проверяют в соответствии с 8.4.

9 Вычисления

9.1. Общие положения

При применении процедуры А требования настоящего раздела должны соблюдаться полностью.

При применении процедуры В площадь пика растворителя (5.4) в окончательном расчете не интегрируется, чтобы в итоговом протоколе (после нормализации к 100 %) результаты для всех групп и компонентов были получены в отношении неразбавленной пробы.

Примечание – Анализ проб с высоким содержанием этанола с использованием данного метода может потребовать применения специфической процедуры анализа и получения результатов, а также наличия специальных навыков.

9.2 Вычисление массовой доли в процентах

При проведении расчетов используют интегрированные площади пиков. Пики объединяются в группы в соответствии с описанием, приведенным в разделе 3. В таблицах 1 и 2 приведены относительные коэффициенты отклика для отдельных групп углеводородов и кислородсодержащих соединений. После коррекции с использованием коэффициентов отклика рассчитывают массовый вклад каждой отдельной группы углеводородов и приводят их общее содержание к 100 % (*m/m*). Отдельные группы углеводородов затем распределяют в зависимости от типа углеводорода и числа атомов углерода.

Если отдельные соединения, например кислородсодержащие соединения, определяют с применением иного допустимого метода, например [3], [4], [5] или [6], то данные соединения не должны учитываться при интегрировании. Общая площадь пиков в этом случае приводится не к 100 %, а к 100 % за вычетом количественного содержания исключенных компонентов. Информация о применении других методов для количественного определения должна быть приведена в протоколе испытания.

Таблица 1 – Относительные коэффициенты отклика ПИД для отдельных групп углеводородов

Число атомов углерода	Относительные коэффициенты отклика, $F_{RR,PG}$				
	н-Парафины + изопарафины	Нафтены	н-Олефины + изоолефины	Циклические олефины	Ароматические углеводороды
3	0,916	–	0,916	–	–
4	0,906	–	0,906	–	–
5	0,899	0,874	0,899	0,874	–
6	0,895	0,874	0,895	0,874	0,811
7	0,892	0,874	0,892	0,874	0,820
8	0,890	0,874	0,890	0,874	0,827
9	0,888	0,874	0,888	0,874	0,832
10	0,887	0,874	0,887	0,874	0,837
11+	0,887	–	–	–	0,840

Теоретические значения относительных коэффициентов отклика $F_{RR,PG}$ для группы углеводородов одного типа с определенным числом атомов углерода (см. таблицы 1 и 2) вычисляют (с приведением отклика метана к единице) по формуле

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

где M_C – атомная масса углерода, равная 12,011, г/моль;

n_C – число атомов углерода в углеводородах отдельной группы;

M_H – атомная масса водорода, равная 1,008, г/моль;

n_H – число атомов водорода в углеводородах отдельной группы;

0,7487 – поправочный коэффициент для приведения отклика метана к единице.

Массовую долю каждой отдельной группы w_{PG}, в процентах, вычисляют по формуле

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

где A_{PG} – общая скорректированная площадь пика для отдельной группы PG.

Таблица 2 – Относительные коэффициенты отклика ПИД для кислородсодержащих соединений

Кислородсодержащие соединения	$F_{RR,PG}$ [a)]
MTBE	1,33
DIPE	1,32
ETBE	1,31
TAME	1,24
Метанол	3,80
Этанол	1,87
н-Пропанол	1,87
изо-Пропанол	1,74
н-Бутанол	1,55
изо-Бутанол	1,39
втор-Бутанол	1,39
трет-Бутанол	1,23
2-Метил-2-бутанол	1,40

[a)] Относительные коэффициенты отклика для кислородсодержащих соединений установлены экспериментально.

9.3 Расчет объемной доли в процентах

Пересчет массовой доли в процентах в объемную долю в процентах проводят с использованием значений плотности отдельных групп. Значения плотности при 15 °С, выраженные в килограммах на метр кубический, приведены для отдельных групп углеводородов в таблице 3, для кислородсодержащих соединений – в таблице 4.

Таблица 3 – Плотность отдельных групп при 15 °С

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

Таблица 4 – Плотность кислородсодержащих соединений при 15 °С

Кислородсодержащие соединения	Плотность ρ_{PG}, кг/м^3
MTBE	745,3
DIPE	729,2
ETBE	745,6
TAME	775,2
Метанол	795,8
Этанол	794,8
н-Пропанол	813,3
изо-Пропанол	789,5
н-Бутанол	813,3
изо-Бутанол	805,8
втор-Бутанол	810,6
трет-Бутанол	791,0
2-Метил-2-бутанол	813,5

Объемную долю для отдельной группы PG φ_{PG}, в процентах, рассчитывают с использованием массовой доли w_{PG}, в процентах, по формуле

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

где ρ_{PG} – плотность отдельной группы PG, кг/м^3;

w_{PG} – массовая доля отдельной группы PG, % (*m/m*).

9.4 Вычисление общего содержания кислорода в процентах по массе

Вычисляют содержание кислорода w_O, исходя из содержания всех идентифицированных кислородсодержащих соединений, по формуле

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

где n_O – число атомов кислорода в молекуле, обычно равное 1;

M_O – атомная масса кислорода, г/моль;

M_i – молекулярная масса кислородсодержащего соединения, г/моль;

w_i – массовая доля соединения в смеси, %.

Пример – Общее содержание кислорода в пробе, содержащей в качестве оксигената только MTBE ($C_5H_{12}O$), рассчитывают, используя приведенные ниже значения атомных масс:

C 12,011
H 1,008
O 16,000,
следующим образом:

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

9.5 Оформление результатов испытания в соответствии с техническими требованиями, установленными для автомобильных бензинов

Для указания в протоколе испытания о соответствии автомобильного бензина установленным техническим требованиям может потребоваться выполнение определенных операций округления и суммирования результатов определения. В протоколе испытания указывают следующие результаты:

- общее содержание насыщенных соединений, определяемое суммированием объемных долей парафинов, нафтенов и высококипящих полинафтенов;
- общее содержание олефинов, определяемое суммированием объемных долей олефинов, в том числе циклических;

- общее содержание ароматических соединений, записываемое в протокол испытания без изменения;
- содержание бензола в виде объемной доли в процентах;
- содержание кислородсодержащих соединений в виде объемной доли в процентах;
- общее содержание кислорода, рассчитываемое в соответствии с 9.4. Общее содержание кислорода записывают в протокол испытания в виде массовой доли в процентах.

10 Выражение результатов

10.1 Процедура А

Результаты определения массовой или объемной доли в процентах (см. 9.5) записывают в протокол испытания с учетом следующих требований:

- результаты определения содержания насыщенных соединений, ароматических соединений, олефинов округляют до 0,1 %;
- результаты определения содержания бензола, кислородсодержащих соединений и общего содержания кислорода округляют до 0,01 %.

10.2 Процедура В

Результаты определения содержания этанола, эфиров и высших спиртов записывают в протокол испытания с округлением до 0,1 %.

11 Прецизионность метода

11.1 Общие положения

Приведенные показатели прецизионности получены в результате статистического анализа результатов межлабораторного исследования в соответствии с [8]. Показатели прецизионности, рассчитываемые по уравнениям, приведенным в таблицах 5 или 6, следует округлять до определенного числа десятичных знаков в соответствии с требованиями раздела 10.

Значения, приведенные в таблице 6 (процедура В), распространяются на пробы с содержанием эфиров до 11,0 % (*V/V*) и содержанием спиртов С3 – С5 до 6,0 % (*V/V*).

11.2 Повторяемость

Расхождение между двумя результатами испытаний, полученными одним и тем же оператором при работе на одном и том же оборудовании при одинаковых условиях испытания на идентичном испытуемом продукте в течение длительного промежутка времени при нормальном и правильном выполнении метода, только в одном случае из двадцати может превысить значения, приведенные в таблице 5 для процедура А и в таблице 6 – для процедуры В.

11.3 Воспроизводимость

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами испытаний, полученными разными операторами в разных лабораториях на идентичном испытуемом продукте в течение длительного промежутка времени при нормальном и правильном выполнении метода, только в одном случае из двадцати может превысить значения, приведенные в таблице 5 для процедуры А и в таблице 6 – для процедуры В.

Примечание 1 – Значение воспроизводимости при определении изопропанола может быть больше воспроизводимости для других соединений, особенно в случае его выхода в виде двойного пика; в этом случае необходимо правильно идентифицировать оба пика (см. предупреждение в 4.3). Повторяемость указывает на то, что лучшая прецизионность может быть получена при сравнении отношения воспроизводимости к повторяемости R/r с отношением для изобутанола. См. также [9], в котором содержится исследовательский отчет о работе, проведенной CEN.

Примечание 2 – Значение воспроизводимости, полученное при определении метанола, значительно больше, чем можно было ожидать, исходя из повторяемости. Поскольку метанол является активным компонентом, необходимо проявлять осторожность во время отбора проб и следить за надлежащим функционированием предколонки. См. также [9], в котором содержится исследовательский отчет о работе, проведенной CEN.

Таблица 5 – Повторяемость и воспроизводимость для метода А

Компонент или группа		Повторяемость [a] *r*, % (*V/V*)	Воспроизводимость [a] *R*, % (*V/V*)
Насыщенные соединения		0,5	1,6
Ароматические соединения		0,0095*X* + 0,1952	0,0450*X* + 0,1384
Олефины		0,0185*X* + 0,1415	0,1176*X* + 0,5118
Бензол	при содержании $w_{бензола} \geq 0,8$	0,0147*X* + 0,0031	0,0777*X* – 0,0250
	при содержании $w_{бензола} < 0,8$	0,02	0,04
Кислородсодержащие соединения (в виде индивидуального компонента или группы соединений)		0,0193*X* + 0,0024	0,0251*X* + 0,3515
Общее содержание кислорода		0,04 % (*m/m*)	0,31 % (*m/m*)
[a] *X* – среднеарифметическое двух сравниваемых результатов, % (*V/V*) (если не указано иное).			

Таблица 6 – Повторяемость и воспроизводимость для метода В (бензины с высоким содержанием этанола)

Компонент или группа	Повторяемость [a] *r*, % (*V/V*)	Воспроизводимость [a] *R*, % (*V/V*)
Этанол (>50 % и <85 %)	1,24	4,85
Эфиры (>0,5 % и <1,6 %)	0,03	0,33
Спирты С3 – С5 (>1,4 % и <2,5 %)	0,1032*X* + 0,0011 [b]	0,6963*X* + 0,0731
[a] *X* – среднеарифметическое двух сравниваемых результатов, % (*V/V*). [b] Данные для вычисления показателей прецизионности были получены в ограниченном количестве. Поэтому данные, приведенные в таблице 6, следует рассматривать как справочные.		

12 Протокол испытания

Протокол испытаний должен содержать, по крайней мере, следующую информацию:
a) ссылку на настоящий стандарт;
b) тип испытуемого продукта и информацию для его полной идентификации;
c) метод отбора пробы (см. раздел 7);
d) результат испытания (см. раздел 10);
e) содержание компонентов (при необходимости), установленное другими методами (см. 9.2);
f) любое отклонение, по соглашению или иное, от установленного метода;
g) дату испытания.

Приложение А
(справочное)

Технические характеристики прибора

Технические характеристики отдельных колонок приведены в таблице А.1. Использование всех колонок требуется не всегда; фактически используемые наборы колонок могут различаться в зависимости от конфигурации прибора. Испытательное оборудование должно быть настроено для работы с учетом информации, приведенной в настоящем приложении, и должно быть оснащено всеми необходимыми принадлежностями, которые должны быть установлены в соответствии с требованиями поставщика.

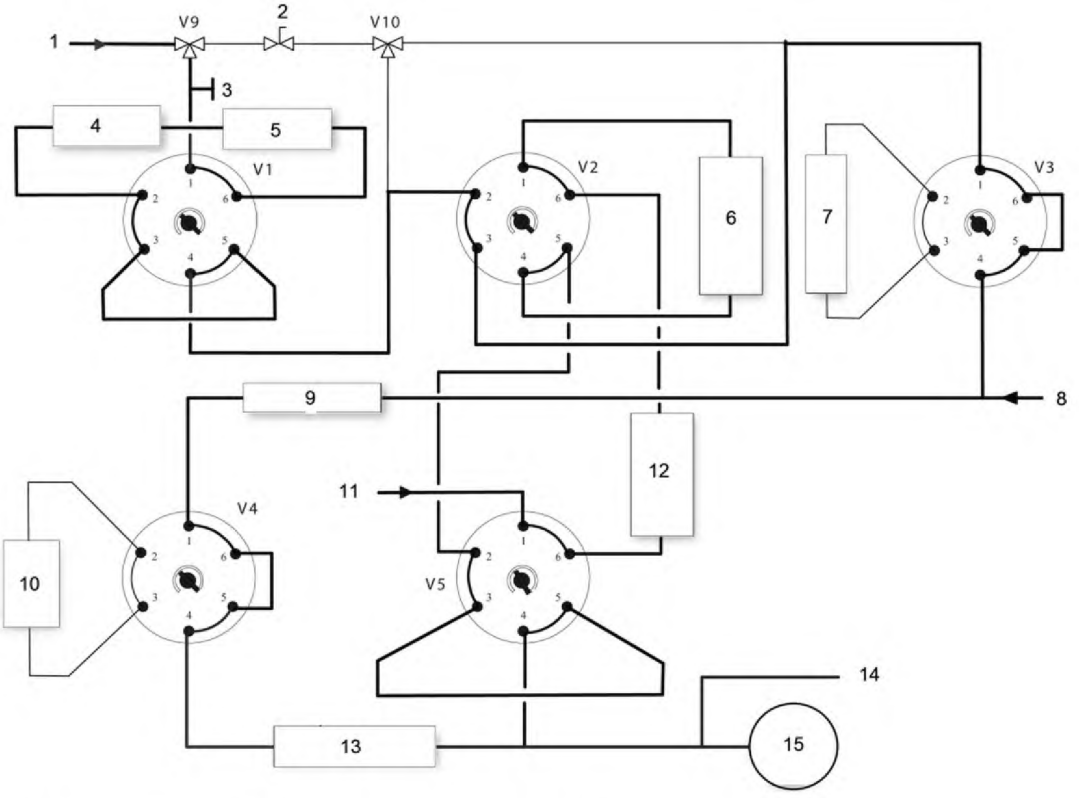
Таблица А.1 – Рекомендуемые технические характеристики колонок

Наименование	Длина, см	Внутренний диаметр, мм	Неподвижная фаза	Описание
Сульфатная колонка I	30	2	50 % сульфата на Хромосорбе 750 [a], 80 – 100 меш	Абсорбция спиртов и высококипящих ароматических соединений
Полярная колонка (4)	270	2	30 % OV на Хромосорбе PAW 750 [a], 60 – 80 меш	Разделение алифатических и ароматических соединений
Неполярная колонка (12)	1500	0,53	Метилсиликон OV 101 с толщиной слоя 5 мкм	Элюирование ароматических соединений
Молекулярное сито 13X	170	1,7	3 % молекулярного сита 13X на Хромосорбе 750, 80 – 100 меш	Разделение парафинов и нафтенов
Сульфатная колонка II (6)	30	3	50 % сульфата на Хромосорбе 750 [a], 80 – 100 меш	Абсорбция эфиров
Ловушка для олефинов (7)	30	3	8 % соли серебра на силикагеле, 80 – 120 меш	Абсорбция олефинов
Колонка Порапак [b]	90	2	Порапак Р [b], 80 – 100 меш	Элюирование ароматических соединений, спиртов и эфиров
Катализатор гидрирования (9)	5,5	1,7	2 % Pt на алюминии	Гидрирование ненасыщенных соединений

[a] Хромосорб (Chromosorb) является торговым наименование продукта, выпускаемого компанией «Johns-Manville Corp.». Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекомендацией ISO по использованию указанного продукта. Допускается использовать эквивалентные продукты, если может быть показано, что их применение приводит к аналогичным результатам испытания.

[b] Порапак (Porapak) является торговым наименование продукта, выпускаемого компанией «Waters Associates, Inc.». Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекомендацией ISO по использованию указанного продукта. Допускается использовать эквивалентные продукты, если может быть показано, что их применение приводит к аналогичным результатам испытания.

Типовая конфигурация прибора приведена на рисунке А.1.



V1 – V5 переключение колонок/ перепускные клапаны
1 - переднее впускное отверстие;
2 - игольчатый клапан;
3 - канал для ввода пробы;
4 - полярная колонка
5 - предколонка;
6 - ловушка для спиртов/эфиров;
7 - ловушка для олефинов;
8 - водород (Pt);
V9, V10 3-ходовый клапан
9 - колонка с платиновым катализатором;
10 - молекулярное сито 5А;
11 - заднее впускное отверстие;
12 - неполярная колонка;
13 - молекулярное сито 13Х;
14 - перепускной клапан;
15 - пламенно-ионизационный детектор

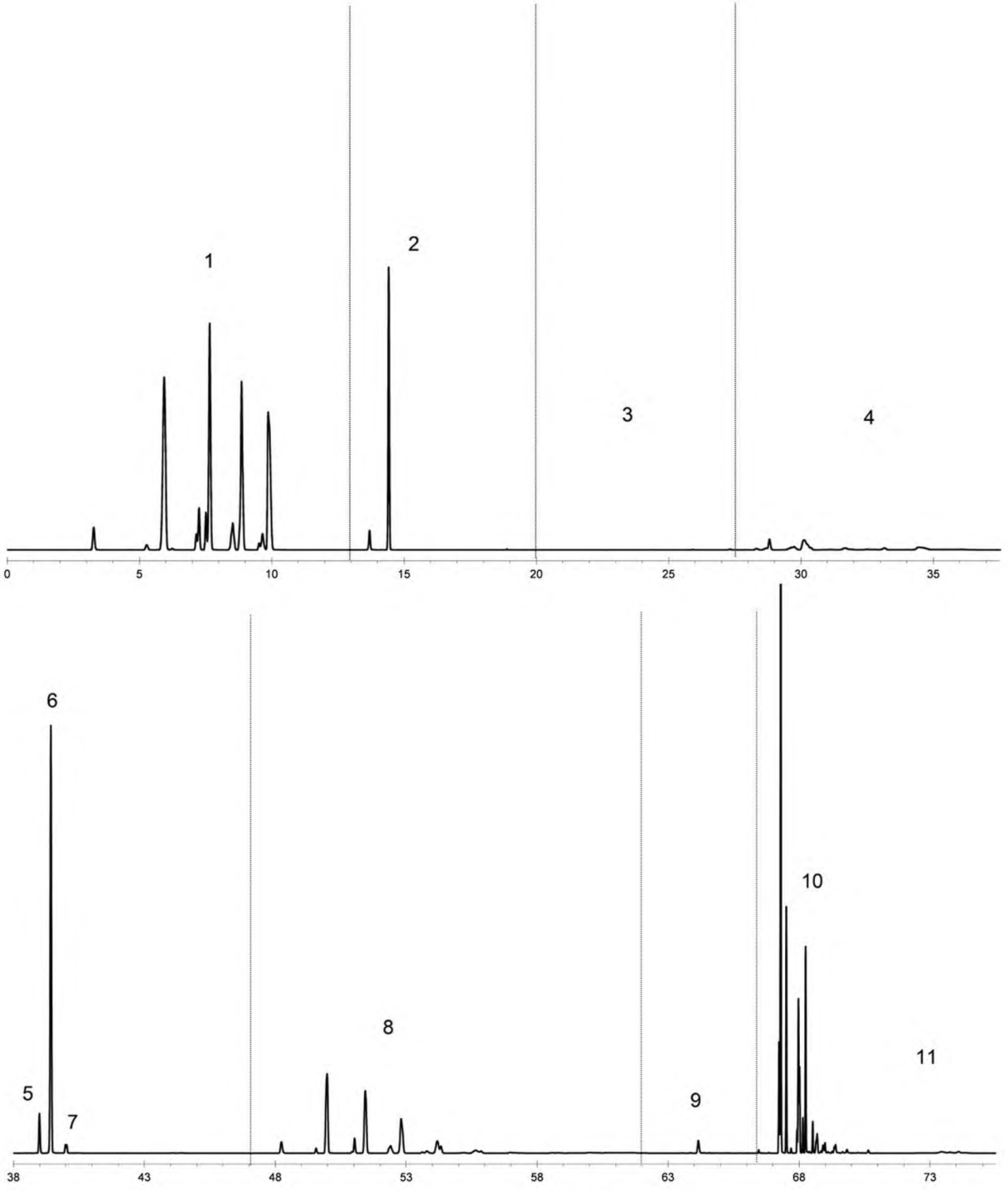
Рисунок А.1 – Типовая конфигурация прибора

Приложение В
(справочное)

Примеры типовых хроматограмм

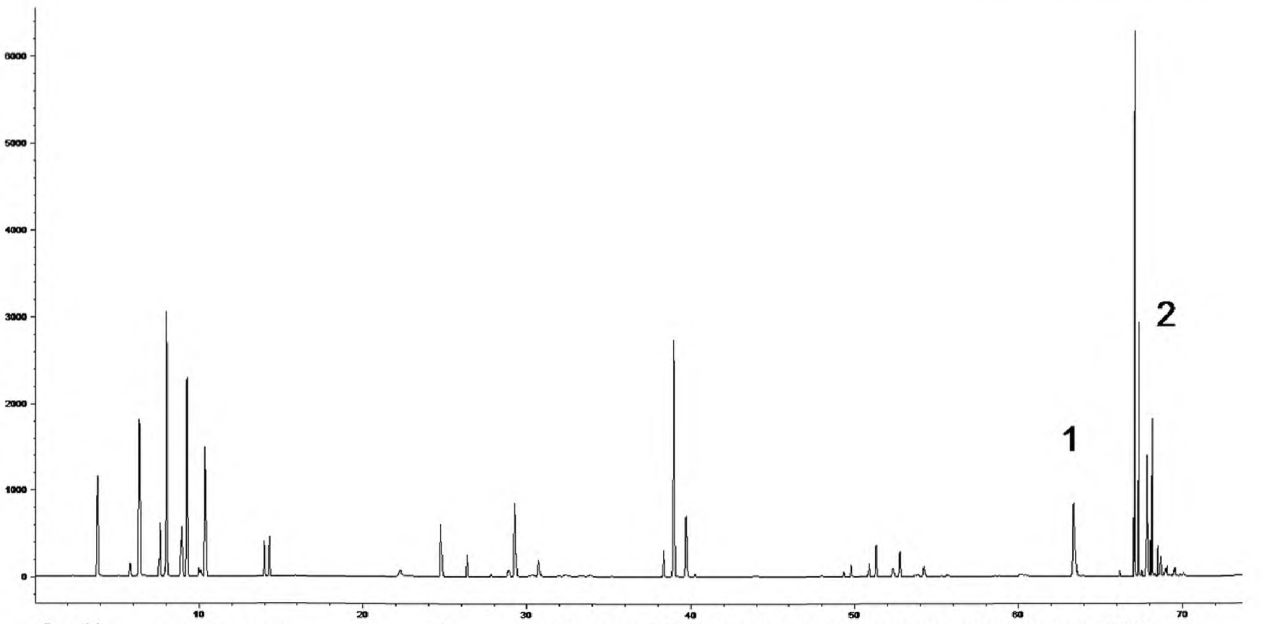
На рисунках В.1 и В.2 приведены примеры хроматограмм с типовой последовательностью элюирования углеводородных фракций, описанной в 6.3. На рисунке В.3 приведен более детальный фрагмент элюирования этанола, показывающий, что этанол элюируется непосредственно перед ароматическими соединениями С9 (обозначенными на хроматограммах как 2).

См. также [9], в котором содержится исследовательский отчет о работе, проведенной CEN, или руководство изготовителя для получения дополнительных детальных хроматограмм.



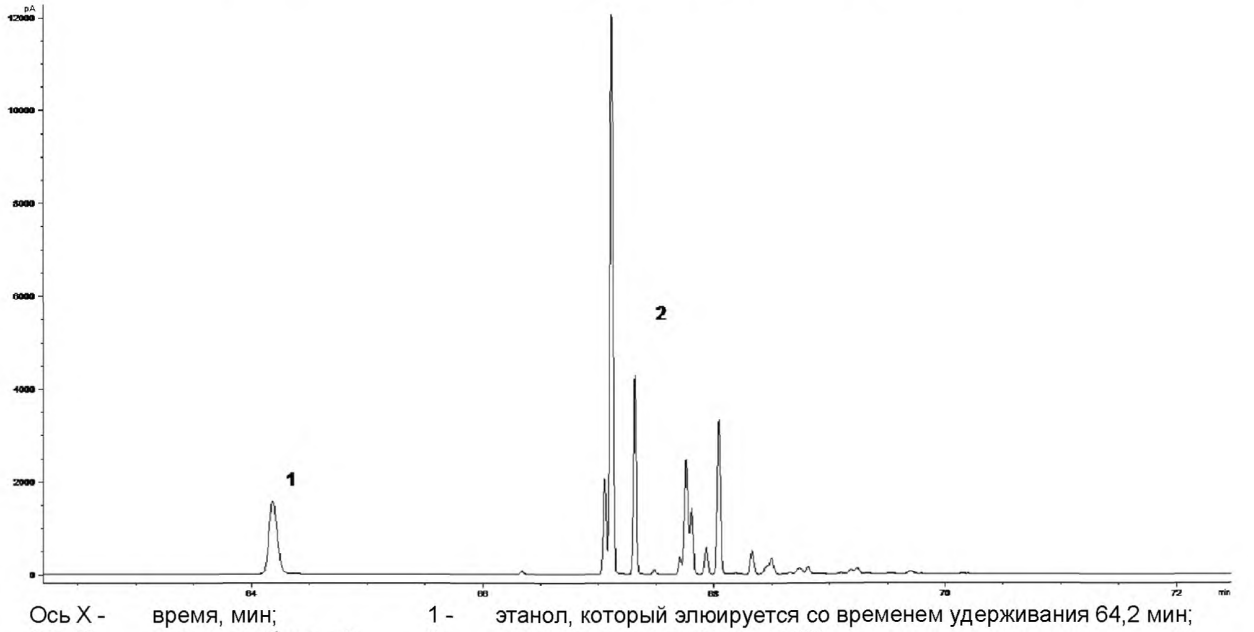
Ось X	время, мин;	6 -	толуол;
Ось Y	отклик прибора, пА;	7 -	ароматические соединения С8;
1 -	легкие насыщенные соединения С3 – С8;	8 -	олефины;
2 -	ETBE;	9 -	этанол;
3 -	олефины С4 – С6;	10 -	ароматические соединения С8 – С10
4 -	тяжелые насыщенные соединения С7 – С10;	11 -	высококипящие ароматические соединения
5 -	бензол;		

Рисунок В.1 – Типовая хроматограмма автомобильного бензина, содержащего ETBE



Ось X - время, мин; 1 - этанол, который элюируется со временем удерживания 64,2 мин;
Ось Y - отклик прибора, пА; 2 - ароматические соединения С9

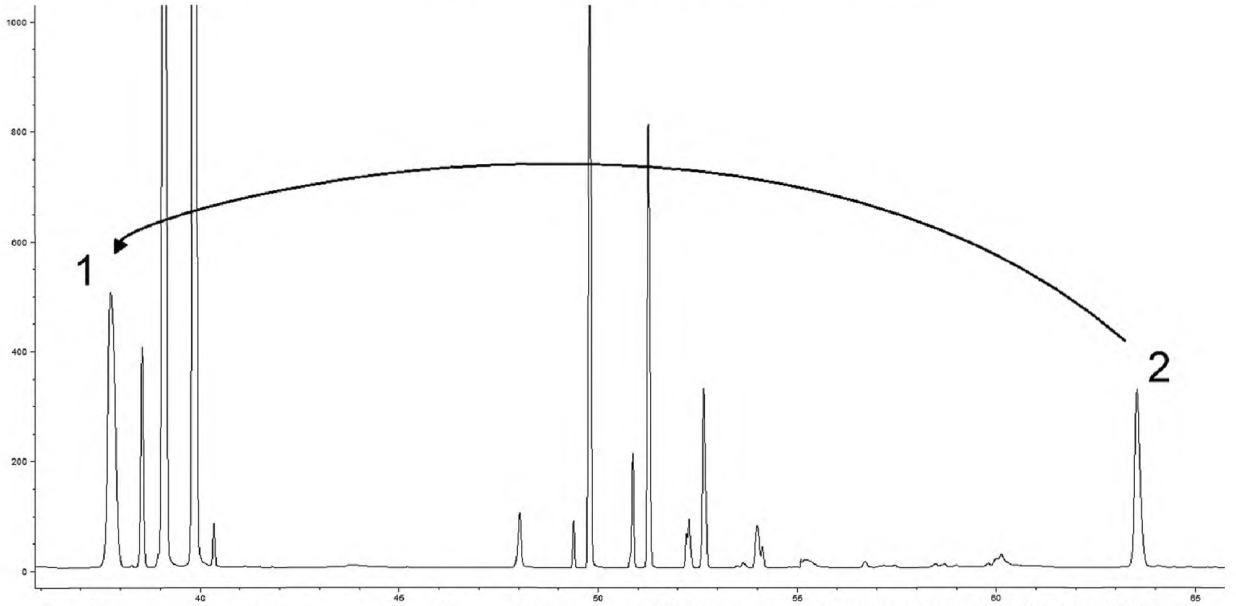
Рисунок В.2 – Типовая хроматограмма автомобильного бензина, содержащего этанол



Ось X - время, мин; 1 - этанол, который элюируется со временем удерживания 64,2 мин;
Ось Y - отклик прибора, пА; 2 - ароматические соединения С9

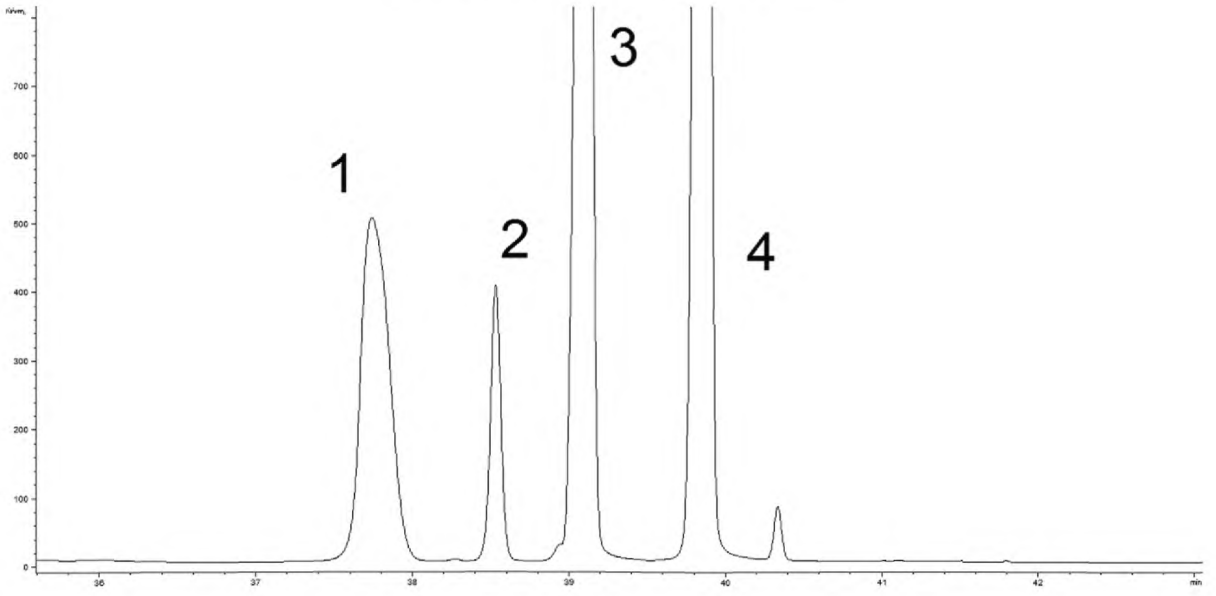
Рисунок В.3 – Фрагмент хроматограммы, приведенной на рисунке В.2, отражающий элюирование этанола

Если температура разделения на сульфатной колонке I является слишком высокой, часть этанола может элюировать из колонки и поступать в полярную колонку. Этанол затем элюирует в первую ароматическую фракцию. Данное элюирование показано на рисунках В.4 и В.5.



Ось X - время, мин; 1 - этанол, который элюируется со временем удерживания 37,8 мин;
Ось Y - отклик прибора, пА; 2 - этанол, который элюируется со временем удерживания 64,2 мин

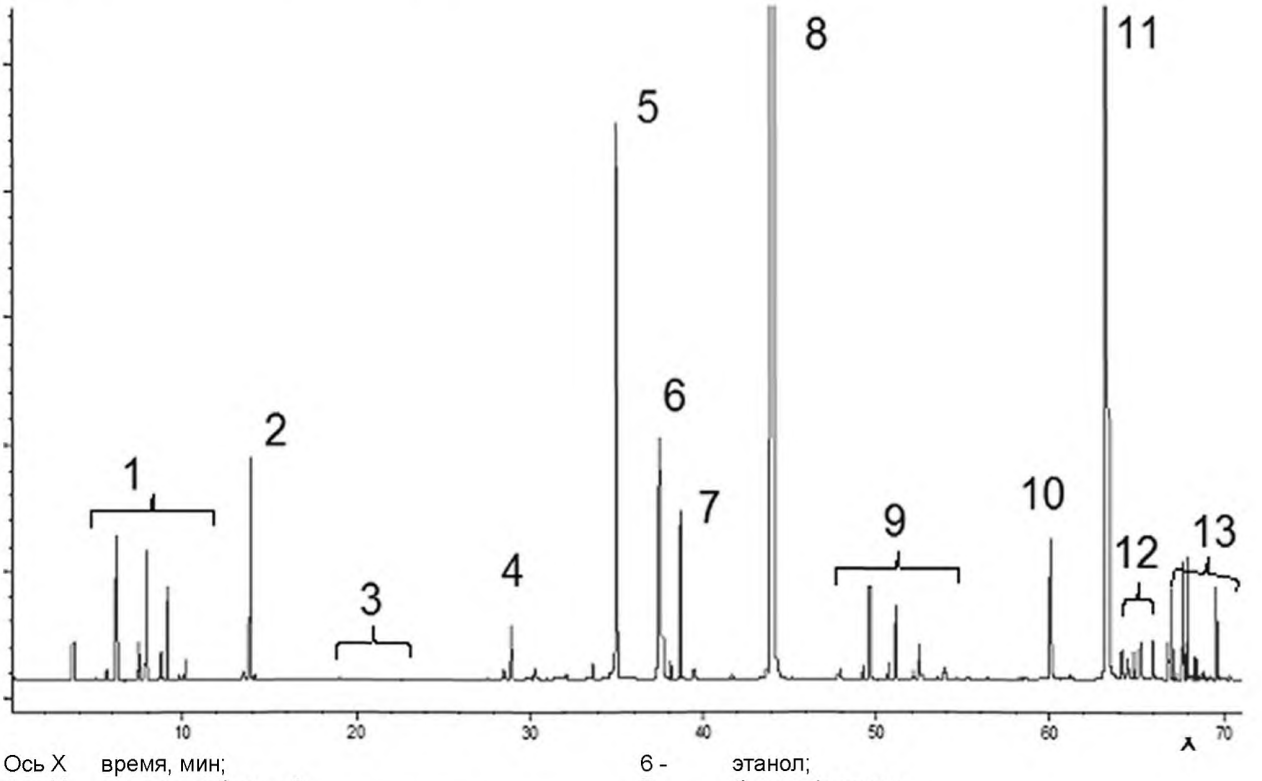
Рисунок В.4 – Хроматограмма, отражающая выход этанола из сульфатной колонки I из-за слишком высокой температуры колонки



Ось X время, мин; 2 - бензол;
Ось Y отклик прибора, пА; 3 - толуол;
1 - этанол; 4 - ароматические соединения С8;

Рисунок В.5 – Расширенная хроматограмма элюирования этанола после его выхода из сульфатной колонки I

На рисунке В.6 приведен пример хроматограммы согласно процедуре В для проб бензинов с высоким содержанием этанола, составляющим от 50 % (*V/V*) до 85 % (*V/V*) [например, для проб автомобильного этанольного топлива (Е85)]



Ось X	время, мин;	6 -	этанол;
Ось Y	отклик прибора, пА;	7 -	бензол / толуол;
1 -	легкие насыщенные соединения С3 – С8;	8 -	растворитель;
2 -	ETBE;	9 -	олефины;
3 -	олефины С4 – С6;	10 -	растворитель
4 -	тяжелые насыщенные соединения С7 – С10;	11 -	этанол
5 -	растворитель;	12 -	оксигенаты
		13 -	ароматические соединения

Рисунок В.6 – Типовая хроматограмма топлива Е85

Библиография

[1] EN 228:2012 — Automotive fuels – Unleaded petrol - Requirements and test methods
(Топливо для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин. Технические требования и методы испытаний)

[2] ASTM D6839-13 — Standard Test Method for Hydrocarbon Types, Oxygenated Compounds and Benzene in Spark Ignition Engine Fuels by Gas Chromatography
(Стандартный метод определения типов углеводородов, кислородсодержащих соединений и бензола в топливах для двигателей с искровым зажиганием газовой хроматографией).

[3] EN 1601:1997 — Liquid petroleum products — Unleaded petrol — Determination of organic oxygenate compounds and total organically bound oxygen content by gas chromatography (O-FID)
(Нефтепродукты жидкие. Бензин неэтилированный. Определение органических кислородсодержащих соединений и общего содержания органически связанного кислорода газовой хроматографий (О-ПИД)

[4] ASTM D4815-13 — Standard Test Method for Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl Alcohol and C1 to C4 Alcohols in Gasoline by Gas Chromatography
(Стандартный метод определения MTBE, ETBE, TAME, DIPE, третамилового спирта и спиртов С1-С4 в бензине газовой хроматографией)

[5] EN 13132:2000 — Liquid petroleum products — Unleaded petrol — Determination of organic oxygenate compounds and total organically bound oxygen content by gas chromatography using column switching
(Нефтепродукты жидкие. Бензин неэтилированный. Определение органических кислородсодержащих соединений и общего содержания органически связанного кислорода методом газовой хроматографии с использованием переключающихся колонок)

[6] ASTM D5599-00(2010) — Standard Test Method for Determination of Oxygenates in Gasoline by Gas Chromatography and Oxygen Selective Flame Ionization Detection
(Стандартный метод определения оксигенатов в бензине газовой хроматографией с пламенно-ионизационным детектированием, селективным к кислороду)

[7] Zusammensetzung von Ottokraftstoffen aus Deutschen Raffinerien
(Состав бензинов, выпускаемых на заводах Германии), DGMK-Forschungsbericht 502

[8] ISO 4259:2006 — Petroleum products – Determination and application of precision data in relation to methods of test
(Нефтепродукты. Определение и применение показателей точности по отношению к методам испытаний)

[9] CEN/TR 15745:2008 — Liquid petroleum products — Determination of hydrocarbon types and oxygenates via multidimensional gas chromatography method — Round robin research report
(Нефтепродукты жидкие. Определение типов углеводородов и оксигенатов методом многомерной газовой хроматографии. Исследовательский отчет о межлабораторном сличении).

УДК 665.733.033.2:543.544.3(083.74)(476) МКС 71.080 IDT

Ключевые слова: бензин автомобильный, топливо этанольное Е85, определение группового содержания углеводородов, определение кислородсодержащих соединений, метод многомерной газовой хроматографии

Ответственный за выпуск *Н. А. Баранов*

Сдано в набор 26.02.2016. Подписано в печать 29.02.2016. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 2,91 Уч.-изд. л. 1,45 Тираж 2 экз. Заказ 920

Издатель и полиграфическое исполнение:
Научно-производственное республиканское унитарное предприятие
«Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/303 от 22.04.2014
ул. Мележа, 3, комн. 406, 220113, Минск.

gost.e-ecolog.ru