ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ ISO 22854-2011

Нефтепродукты жидкие

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В АВТОМОБИЛЬНОМ БЕНЗИНЕ МЕТОДОМ МНОГОМЕРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Нафтапрадукты вадкія

ВЫЗНАЧЭННЕ ГРУПАВОГА ЗМЯШЧЭННЯ ВУГЛЕВАДАРОДАЎ І ЗЛУЧЭННЯЎ, ЯКІЯ ЗМЯШЧАЮЦЬ КІСЛАРОД, У АЎТАМАБІЛЬНЫМ БЕНЗІНЕ МЕТАДАМ МНАГАМЕРНАЙ ГАЗАВАЙ ХРАМАТАГРАФІІ

(ISO 22854:2008, IDT)

Издание официальное

БЗ 9-2011



Госстандарт
Минск

gost.e-ecolog.ru

УДК 665.733.033.5:543.544.3(083.74)(476) МКС 75.080 КП 03 IDT

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

Предисловие

Цели, основные принципы, положения по государственному регулированию и управлению в области технического нормирования и стандартизации установлены Законом Республики Беларусь «О техническом нормировании и стандартизации».

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

ВНЕСЕН Госстандартом Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 30 сентября 2011 г. № 70

3 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 22854:2008 Liquid petroleum products – Determination of hydrocarbon types and oxygenates in automotive-motor gasoline – Multidimensional gas chromatography method (Нефтепродукты жидкие. Определение группового углеводородного состава и кислородсодержащих соединений в автомобильном бензине. Метод многомерной газовой хроматографии).

Международный стандарт разработан техническим комитетом по стандартизации CEN/TC 19 «Газовые 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 государственный стандарт, и международных стандартов, на которые даны ссылки, имеются в Национальном фонде ТНПА.

Редакционные изменения выделены по тексту стандарта подчеркиванием.

Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному международному стандарту приведены в дополнительном приложении Д.А.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

4 ВЗАМЕН СТБ ЕН 14517-2006

© Госстандарт, 2011

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

Издан на русском языке

Содержание

Введение IV
1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Сущность метода 2
5 Реактивы и материалы 3
6 Оборудование 3
7 Отбор проб 4
8 Проведение испытания 4
9 Расчеты 5
10 Выражение результатов 8
11 Прецизионность метода 8
12 Протокол испытания 9
Приложение А (справочное) Технические характеристики прибора 10
Приложение В (справочное) Примеры типовых хроматограмм 12
Библиография 16
Приложение Д.А (справочное) Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному международному стандарту 17

Введение

Международный стандарт ISO 22854 представляет собой обновленный вариант европейского стандарта EN 14517:2004 [10]. При разработке указанного стандарта:

– учтены результаты последнего межлабораторного исследования (с целью проверки соответствия показателей прецизионности, установленных при определении дополнительных кислородсодержащих соединений, значениям таблицы 5);

– уточнена область его распространения;

– в справочном приложении А приведена конфигурация прибора для испытания;

– обновлены с учетом последних экспериментальных данных коэффициенты отклика, приведенные в таблицах 1 и 2.

Подтверждена возможность применения настоящего метода испытания для определения н-пропанола, ацетона и диизопропилового эфира (DIPE). Однако показатели прецизионности для указанных соединений не установлены. Показатели прецизионности, полученные при проведении межлабораторного исследования для метанола, не согласуются со значениями, приведенными в настоящем стандарте. Если какое-либо из указанных кислородсодержащих соединений присутствует в пробе автомобильного бензина, предпочтительнее проводить определение его содержания 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 МЕТОДОМ МНОГОМЕРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Нафтапрадукты вадкія
ВЫЗНАЧЭННЕ ГРУПАВОГА ЗМЯШЧЭННЯ ВУГЛЕВАДАРОДАЎ І ЗЛУЧЭННЯЎ, ЯКІЯ ЗМЯШЧАЮЦЬ КІСЛАРОД, У АЎТАМАБІЛЬНЫМ БЕНЗІНЕ МЕТАДАМ МНАГАМЕРНАЙ ГАЗАВАЙ ХРАМАТАГРАФІІ

Liquid petroleum products
Determination of hydrocarbon types and oxygenates in automotive-motor gasoline by multidimensional gas chromatography method

Дата введения 2012-01-01

1 Область применения

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

Настоящий стандарт распространяется на автомобильные бензины 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 % (*m/m*) и содержанием бензола до 2 % (*V/V*).

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

Примечание 2 – При разработке метода, установленного в настоящем стандарте, его область распространения была ограничена бензинами с температурой конца кипения не выше 215 °С.

Примечание 3 – Показатели прецизионности метода 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 со значениями, приведенным в настоящем стандарте. Возможность применения настоящего метода испытания была также подтверждена для определения н-пропанола, ацетона и диизопропилового эфира (DIPE). Однако показатели прецизионности для указанных соединений не установлены.

Несмотря на то что метод, установленный в настоящего 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 4 – 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 стандарты. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного стандарта (включая все его изменения).

ISO 3170:2004 Нефтепродукты жидкие. Ручной отбор проб

ISO 3171:1988 Нефтепродукты жидкие. Автоматический отбор проб из трубопроводов

Издание официальное

★

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 12.

Пример – н-Олефины, изоолефины и циклические олефины.

3.1.3 ароматические углеводороды; ароматические соединения (aromatic hydrocarbon; aromatic): Циклические углеводороды, содержащие двойные или тройные связи.

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 с линейной цепью или циклического строения, содержащие кислородную группу и допускаемые к применению в качестве добавок в соответствии с действующими техническими требованиями, установленными для бензинов.

Пример – Спирты и эфиры.

Примечание 4 – См. раздел 1, примечание 3.

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

4 Сущность метода

4.1 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).

4.2 Массовая концентрация каждого детектируемого соединения или группы углеводородов определяется путем коррекции площадей детектируемых пиков с использованием относительных коэффициентов отклика (9.1) 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 (9.2) 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.

4.3 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 и водорода рекомендуется устанавливать фильтры для поглощения влаги.

5.1.1 Водород со степенью чистоты не менее 99,999 %.

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 со степенью чистоты не менее 99,999 %.

5.1.3 Сжатый воздух

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

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.

Примечание – 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.

6 Оборудование

6.1 Газовый хроматограф

Управляемый компьютером прибор для многомерной газовой хроматографии, оснащенный инжектором, пламенно-ионизационным детектором (ПИД), соответствующими колонками и катализатором гидрирования (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 обеспечивать получение малого мертвого объема.

6.3 Ловушки

Соответствующие короткие колонки (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 общего количества олефинов. Если емкость колонки является достаточной при 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 в зависимости от температуры 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 в зависимости от температуры кипения.

Примеры типовых хроматограмм, полученных при указанной выше последовательности элюирования углеводородных фракций, показаны на рисунках В.1 и В.2.

7 Отбор проб

7.1 Если в технических нормативных правовых актах в области технического нормирования и стандартизации (далее – ТНПА) 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

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 об их времени элюирования и возможных мешающих влияниях.

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 ежедневно 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 и 8.3.

8.7 Подготовка прибора и условия проведения испытания

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

9 Расчеты

9.1 Расчет 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, определяются 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 указана 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 (таблицы 1 и 2) рассчитываются (с приведением отклика метана к единице) по формуле

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

где M_C – атомная масса углерода, равная 12,011;
n_C – число атомов углерода в углеводородах отдельной группы;
M_H – атомная масса водорода, равная 1,008;
n_H – число атомов водорода в углеводородах отдельной группы;
0,7487 – поправочный коэффициент для приведения отклика метана к единице.

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

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

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	1,91
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.

9.2 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

Плотность в килограммах на кубический метр

Число атомов углерода	Плотность [a)] ρ_{PG}				
	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

[a)] Плотность групп углеводородов рассчитана в соответствии с [7]. Для смесей изомеров их относительные плотности определены с учетом содержания изомеров в автомобильном бензине.

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

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

где w_{PG} – массовая доля отдельной группы PG, %;
ρ_{PG} – плотность отдельной группы PG, кг/м^3.

Таблица 4 – Плотность кислородсодержащих соединений при 15 °С

Плотность в килограммах на кубический метр

Кислородсодержащие соединения	Плотность ρ_{PG}
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	810,6
втор-Бутанол	805,8
трет-Бутанол	791,0
2-Метил-2-бутанол	813,5

9.3 Расчет общего содержания кислорода в процентах по массе

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

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

где n_O – число атомов кислорода в молекуле, обычно равное 1;
M_O – атомная масса кислорода;
M_i – молекулярная масса кислородсодержащего соединения;
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:

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

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

Для указания в протоколе испытания соответствия автомобильного бензина установленным к нему 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 9.3. Общее содержание кислорода записывают в протокол испытания в виде массовой доли в процентах.

10 Выражение результатов

Результаты определения массовой или объемной доли в процентах (9.4) записывают в протокол испытания с учетом следующих требований:

– результат определения содержания насыщенных соединений округляют до 0,1 %;
– результат определения содержания ароматических соединений округляют до 0,1 %;
– результат определения содержания олефинов округляют до 0,1 %;
– результат определения содержания бензола округляют до 0,01 %;
– результат определения содержания кислородсодержащих соединений округляют до 0,01 %;
– результат определения общего содержания кислорода округляют до 0,01 %.

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 таблице 5, следует округлять до определенного числа десятичных знаков в соответствии с требованиями раздела 10.

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.

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.

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 (предупреждение в 4.2). 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

Компонент или группа		Повторяемость r, % (V/V) [a]	Воспроизводимость R, % (V/V) [a]
Насыщенные соединения		0,5	1,6
Ароматические соединения		0,0095X + 0,1952	0,0450X + 0,1384
Олефины		0,0185X + 0,1415	0,1176X + 0,5118
Бензол	при содержании $w_{бензола} \geq 0,8$	0,0147X + 0,0031	0,0777X – 0,0250
	при содержании $w_{бензола} < 0,8$	0,02	0,04
Кислородсодержащие соединения		0,0193X + 0,0024	0,0251X + 0,3515
[a] X – среднеарифметическое двух сравниваемых результатов.			

12 Протокол испытания

Протокол испытания 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 (раздел 7);
d) результат испытания (раздел 10);
e) содержание компонентов (при необходимости), установленное другими методами (9.1);
f) любое отклонение, по соглашению или иное, от установленного метода;
g) дату проведения испытания.

Приложение А
(справочное)

Технические характеристики прибора

Технические характеристики отдельных колонок приведены в таблице А.1. 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.

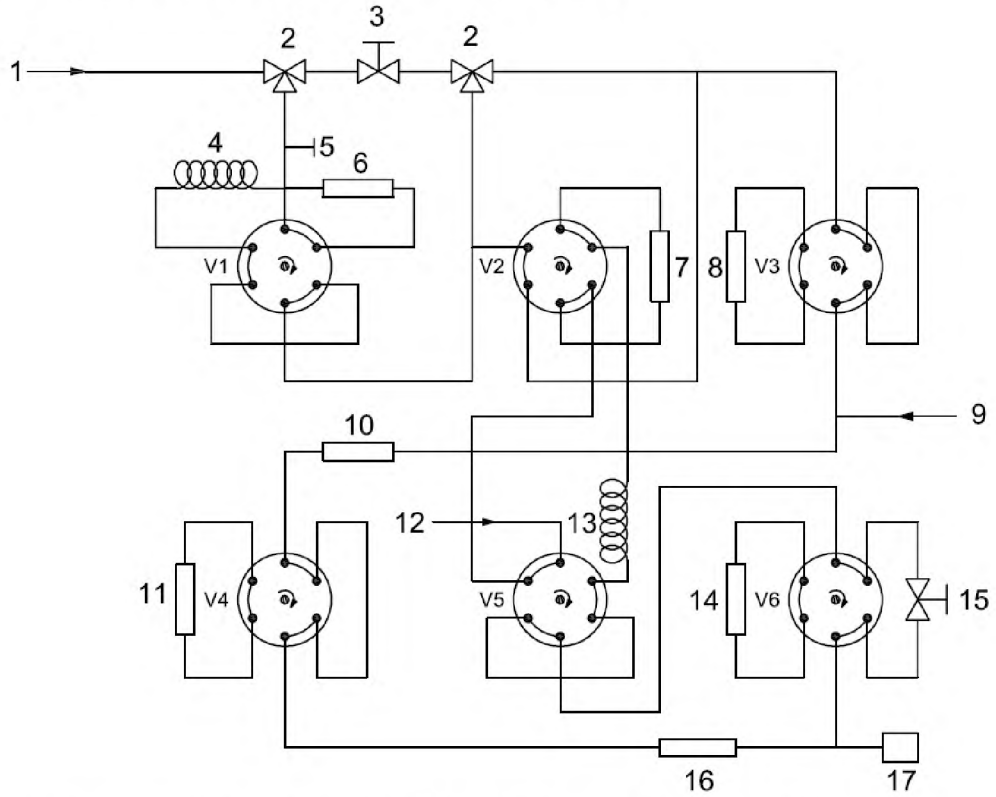
Таблица А.1 – Рекомендуемые технические характеристики колонок

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	270	2	30 % OV на Хромосорбе PAW 750 [a], 60 – 80 меш	Разделение алифатических и ароматических соединений
Неполярная колонка	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	30	3	50 % сульфата на Хромосорбе 750 [a], 80 – 100 меш	Абсорбция эфиров
Ловушка для олефинов	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	5,5	1,7	2 % Pt на алюминии	Гидрирование ненасыщенных соединений

[a] Хромосорб (Chromosorb) является торговым наименованием 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 наименованием 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 – V6 переключение колонок/перепускные клапаны;
1 – переднее впускное отверстие;
2 – 3-ходовый клапан;
3 – игольчатый клапан;
4 – колонка OV 275;
5 – канал для ввода пробы;
6 – предколонка;
7 – ловушка для спиртов/эфиров;
8 – ловушка для олефинов;
9 – водород (Pt);
10 – колонка с платиновым катализатором;
11 – молекулярное сито 5А;
12 – заднее впускное отверстие;
13 – неполярная колонка;
14 – колонка Порапак;
15 – перепускной клапан;
16 – молекулярное сито 13Х;
17 – пламенно-ионизационный детектор

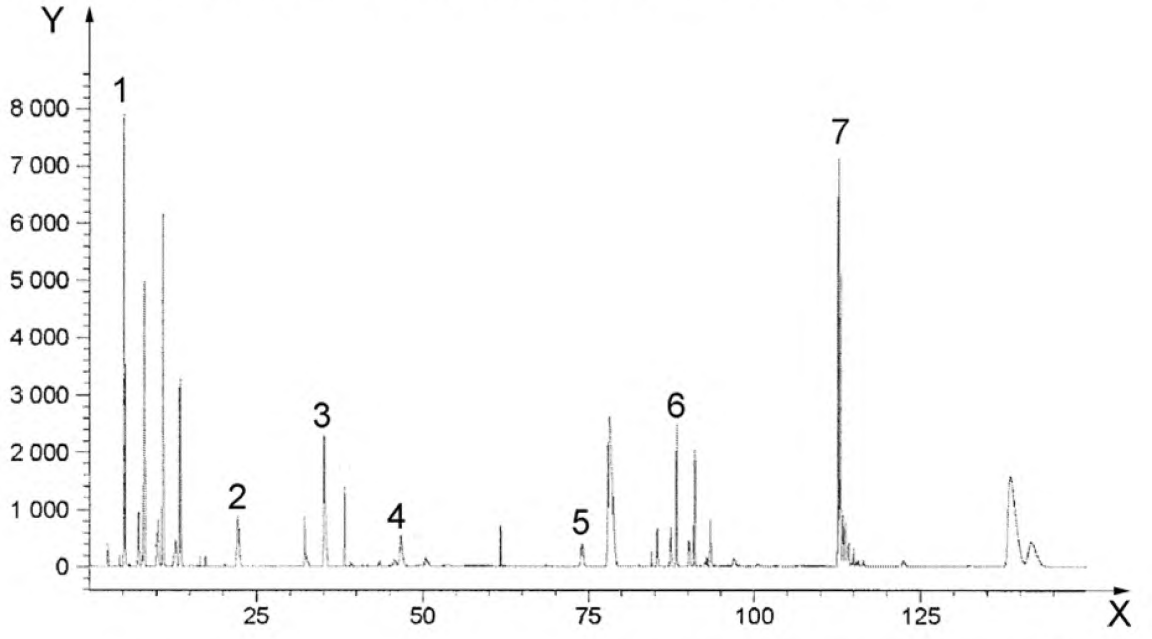
Рисунок А.1 – Типовая конфигурация прибора

Приложение В
(справочное)

Примеры типовых хроматограмм

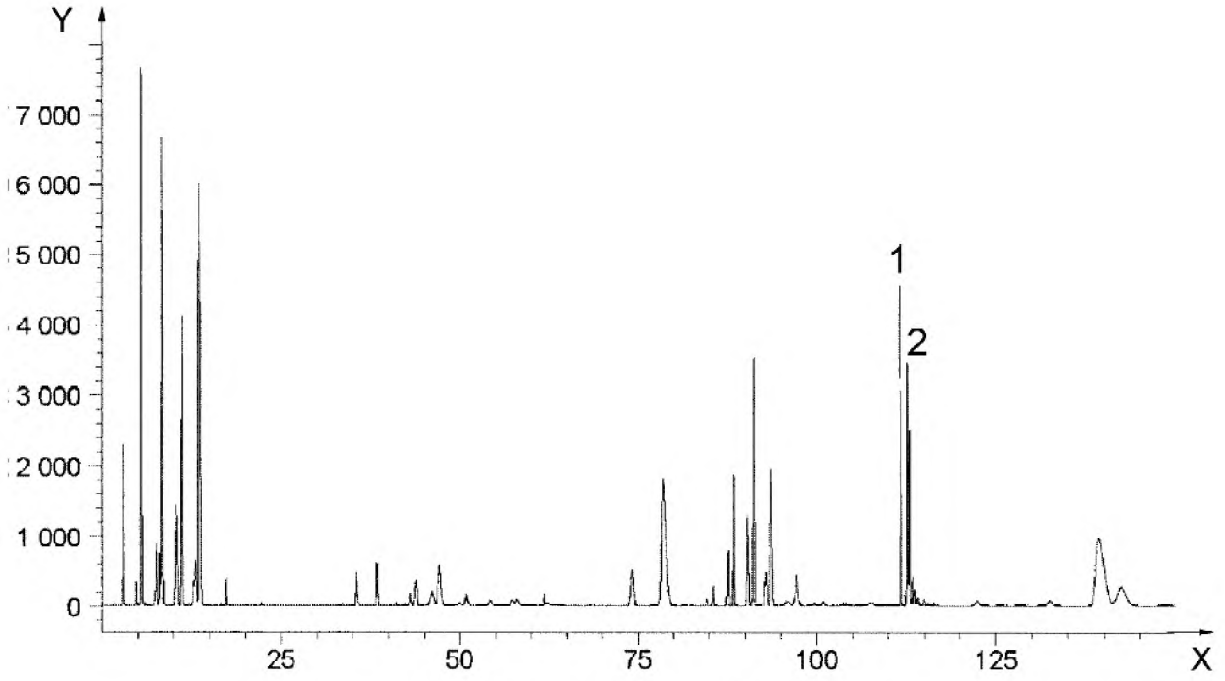
На рисунках В.1 и В.2 приведены примеры хроматограмм с типовой последовательностью элюирования углеводородных фракций, описанной в 6.3. На рисунке В.3 приведен более детальный фрагмент элюирования этанола, показывающий, что этанол элюируется непосредственно перед ароматическими соединениями С9 (обозначенными на хроматограммах как А9).

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



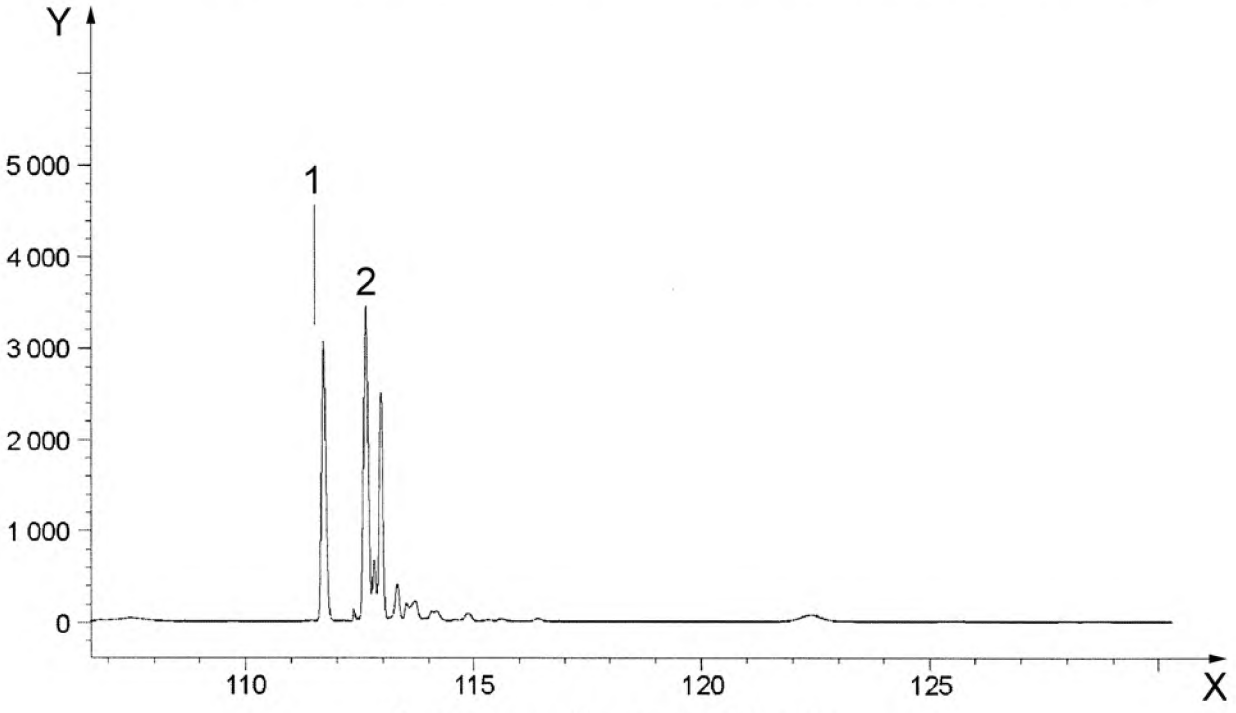
X – время, мин;
Y – отклик прибора, пА;
1 – легкие насыщенные соединения С3 – С8;
2 – MTBE;
3 – олефины С4 – С6;
4 – тяжелые насыщенные соединения С7 – С10;
5 – бензол;
6 – олефины;
7 – ароматические углеводороды

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



X – время, мин; Y – отклик прибора, пА;
1 – этанол, который элюируется со временем удерживания 111,7 мин;
2 – ароматические соединения С9

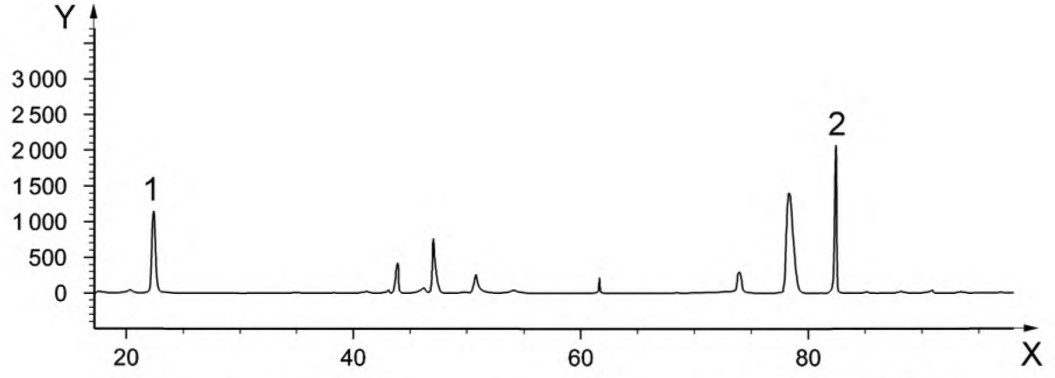
Рисунок В.2 – Типовая хроматограмма автомобильного бензина, содержащего этанол



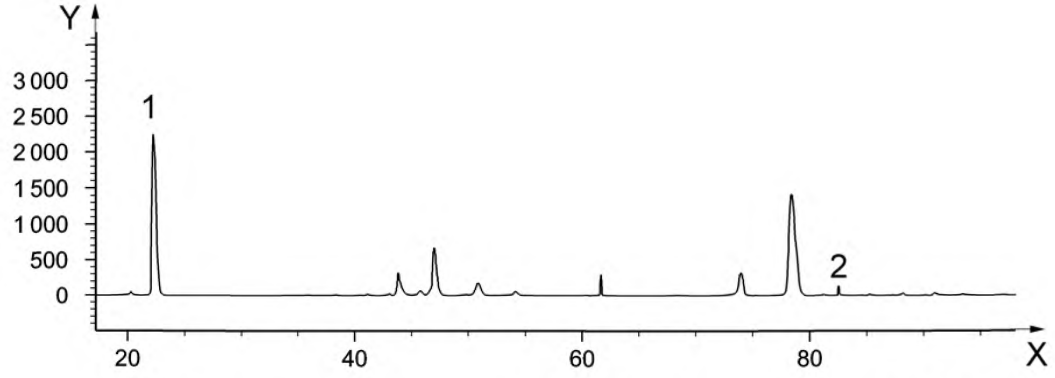
X – время, мин; Y – отклик прибора, пА;
1 – этанол, который элюируется со временем удерживания 111,7 мин;
2 – ароматические соединения С9

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

Если температура разделения на сульфатной колонке II является слишком высокой, часть эфиров (MTBE, ETBE) может элюировать из колонки и удерживаться (по крайней мере, частично) ловушкой для олефинов. Эфиры затем элюируют в виде олефинов С4. Данное элюирование показано на рисунке В.4 a) при температуре разделения 125 °С и на рисунке В.4 b) при температуре разделения 115 °С.



a) Хроматограмма разделения спирто-эфирной смеси при температуре 125 °С

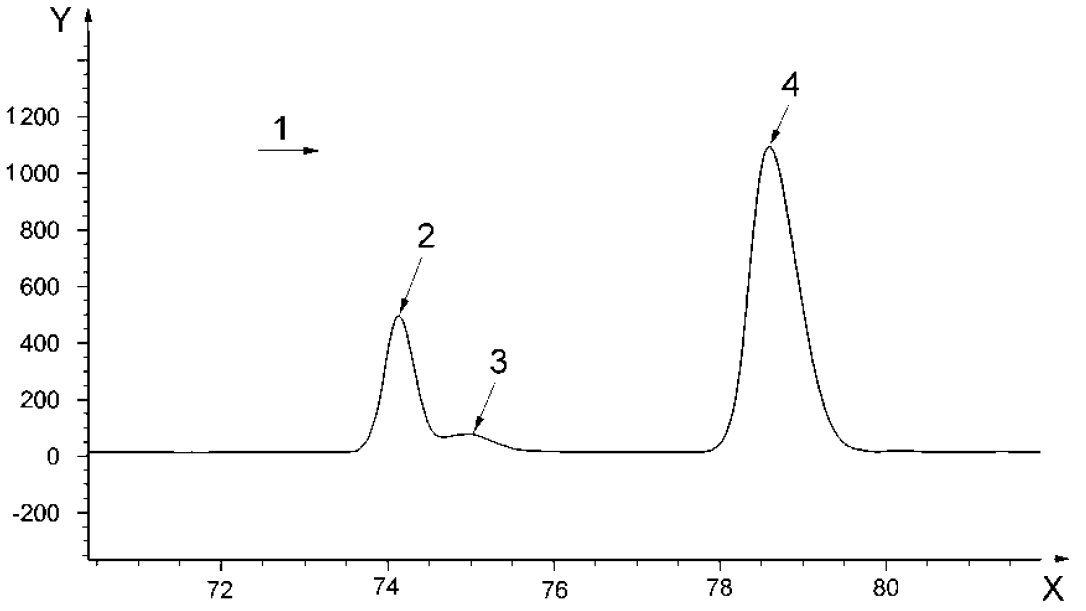


b) Хроматограмма разделения спирто-эфирной смеси при температуре 115 °С

X – время, мин; Y – отклик прибора, пА;
1 – MTBE; 2 – олефины С4

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

Если температура разделения на сульфатной колонке I является слишком низкой, эфиры (наиболее вероятно в случае TAME) будут элюировать из колонки не полностью и будут элюировать вместе с первой фракцией ароматических соединений. TAME, в случае его присутствия, может элюировать в виде плеча на пике бензола, как это показано на рисунке B.5.



X – время, мин; Y – отклик прибора, пА;
1 – первая фракция ароматических соединений; 2 – бензол; 3 – плечо TAME; 4 – толуол

Рисунок B.5 – Взаимодействие эфира с сульфатной колонкой I при слишком низкой температуре разделения

Библиография

[1] EN 228:2008 — Automotive fuels – Unleaded petrol – Requirements and test methods
(Топливо для двигателей внутреннего сгорания. Бензин неэтилированный. Технические требования и методы испытаний)

[2] ASTM D 6839-02(2007) — 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 хроматографией (О-ПИД)

[4] ASTM D 4815-09 — 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 D 5599-00(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)

[10] EN 14517:2004 — Liquid petroleum products – Determination of hydrocarbon types and oxygenates in petrol – Multidimensional gas chromatography method
(Нефтепродукты жидкие. Определение типов углеводородов и оксигенатов в бензине. Метод многомерной газовой хроматографии)

Приложение Д.А
(справочное)

Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному международному стандарту

Таблица Д.А.1 – Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному международному стандарту

Обозначение и наименование международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование государственного стандарта
ISO 3170:2004 Нефтепродукты жидкие. Ручной отбор проб	IDT	СТБ ИСО 3170-2004 Нефтепродукты жидкие. Ручные методы отбора проб (ISO 3170:2004, IDT)

Ответственный за выпуск *В. Л. Гуревич*

Сдано в набор 13.10.2011. Подписано в печать 08.11.2011. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 2,55 Уч.- изд. л. 1,22 Тираж 20 экз. Заказ 1996

Издатель и полиграфическое исполнение:
Научно-производственное республиканское унитарное предприятие
«Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)
ЛИ № 02330/0552843 от 08.04.2009.
ул. Мележа, 3, комн. 406, 220113, Минск.

gost.e-ecolog.ru