ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ 1539-2005

Нефтепродукты жидкие

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПОВ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДОМ АДСОРБЦИИ С ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ ИНДИКАТОРОМ

Нафтапрадукты вадкія

ВЫЗНАЧЭННЕ ТЫПАЎ ВУГЛЕВАДАРОДАЎ МЕТАДАМ АДСОРБЦЫІ З ФЛУАРЭСЦЭНТНЫМ ІНДЫКАТАРАМ

(ASTM D 1319-03, IDT)

Издание официальное

БЗ 4-2005



Госстандарт
Минск

gost.e-ecolog.ru

УДК 665.7.033.2:543.54(083.74) МКС 75.100 КП 03 IDT

Ключевые слова: углеводороды ароматические, углеводороды насыщенные, углеводороды олефиновые, адсорбция, индикатор флуоресцентный, типы углеводородов

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

ВНЕСЕН отделом стандартизации Госстандарта Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 28 апреля 2005 г. № 17

3 Настоящий стандарт идентичен стандарту Американского общества по испытаниям и материалам ASTM D 1319-03 «Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicatior Adsorption» (АСТМ Д 1319-03 «Нефтепродукты жидкие. Определение типов углеводородов методом адсорбции с флуоресцентным индикатором»).

ASTM D 1319-03 разработан Комитетом ASTM D02 по нефтепродуктам и смазочным материалам, прямую ответственность за него несет подкомитет D02.04 по анализу углеводородов.

Перевод с английского языка (en).

Официальные экземпляры стандарта, на основе которого подготовлен настоящий государственный стандарт, имеются в БелГИСС.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Настоящий стандарт не может быть тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

Издан на русском языке

Содержание

1 Область применения....1
2 Нормативные ссылки....2
3 Термины....2
4 Сущность метода....2
5 Значение и применение метода....3
6 Аппаратура....3
7 Реактивы и материалы....5
8 Отбор проб....6
9 Подготовка аппаратуры....6
10 Проведение испытания....7
11 Расчеты....9
12 Протокол испытания....10
13 Точность и отклонение метода....10

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Нефтепродукты жидкие
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПОВ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДОМ АДСОРБЦИИ С ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ ИНДИКАТОРОМ

Нафтапрадукты вадкія
ВЫЗНАЧЭННЕ ТЫПАЎ ВУГЛЕВАДАРОДАЎ МЕТАДАМ АДСОРБЦЫІ З ФЛУАРЭСЦЭНТНЫМ ІНДЫКАТАРАМ

Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption

Дата введения 2005-11-01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения типа углеводородов при их содержании в диапазоне объемных долей: ароматических – от 5 % до 99 %, олефиновых – от 0,3 % до 55 %, насыщенных – от 1 % до 95 %, в жидких нефтепродуктах, которые перегоняются при температуре ниже 315 °С. Настоящий метод можно применять для нефтепродуктов с другим содержанием указанных углеводородов, однако в этом случае точность метода не была определена. Образцы, содержащие темноокрашенные компоненты, которые мешают регистрации хроматографических зон, анализу не подлежат.

1.2 Настоящий метод применим для анализа полностью выкипающих продуктов. Обобщенные результаты испытаний показали, что показатели точности неприменимы к нефтяным фракциям, кипящим в узком диапазоне температур, близких к 315 °С. Такие образцы не элюируются надлежащим образом, поэтому наблюдается большой разброс результатов испытаний.

1.3 Возможность применения настоящего метода для продуктов, получаемых из ископаемых, таких как уголь, сланцы или битуминозные пески, не установлена, и показатели точности можно применять или не применять для таких продуктов.

1.4 В настоящем стандарте показатели точности приведены в двух таблицах. Показатели точности одной таблицы применяют для топлива, не содержащего тетраэтилсвинец и кислородсодержащие компоненты. Данные этой таблицы можно применять или не применять для автомобильных бензинов, содержащих антидетонационные смеси со свинцом. Показатели точности второй таблицы применяют для автомобильных топлив с кислородсодержащими компонентами (например, метил-трет-бутиловым эфиром (МТБЭ), этанолом), используемыми для двигателей с искровым зажиганием. Объемная доля углеводородов в таких топливах составляет: ароматических – 13 % – 40 %, олефиновых – 4 % – 33 %, насыщенных – 45 % – 68 %.

1.5 Кислородсодержащие компоненты: метанол, этанол, МТБЭ, трет-амилметиловый эфир (ТАМЭ) и этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ) в концентрациях, используемых в товарных топливах, не мешают определению типов углеводородов. Указанные кислородсодержащие компоненты не обнаруживаются данным методом, так как они элюируются спиртовым десорбентом. Влияние других кислородсодержащих соединений должно быть проверено отдельно. Результаты испытаний проб топлив с кислородсодержащими компонентами корректируют при окончательной обработке результатов анализа.

1.6 Значения, выраженные в единицах СИ, следует считать стандартными.

Примечание 1 – Для определения олефиновых углеводородов, объемная доля которых менее 0,3 %, следует применять другие методы, например метод, установленный в ASTM D 2710.

1.7 Целью настоящего стандарта не является рассмотрение всех проблем безопасности, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за соблюдение техники безопасности, охрану здоровья и определяет необходимость использования регулирующих ограничений до его применения. Требования безопасности приведены в разделе 7, 8.1 и 10.5.

Издание официальное

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

2.1 Стандарты ASTM[1]:

ASTM D 86 Стандартный метод дистилляции нефтепродуктов при атмосферном давлении
ASTM D 1655 Технические условия на авиационные турбинные топлива
ASTM D 2710 Метод определения бромного числа нефтяных углеводородов электрометрическим титрованием
ASTM D 3663 Метод определения площади поверхности катализаторов и носителей катализаторов
ASTM D 4057 Установившаяся практика ручного отбора проб нефти и нефтепродуктов
ASTM D 4815 Метод определения МТБЭ, ЭТБЭ, ТАМЭ, ДИПЭ, трет-амилового спирта и спиртов С1 – С4 в бензине газовой хроматографией
ASTM D 5599 Метод определения содержания оксигенатов в бензине газовой хроматографией и обнаружение кислорода с помощью избирательной ионизации в пламени
ASTM E 11 Технические условия на сита для испытаний из металлической проволочной сетки

2.2 Другие стандарты:

GC/OFID EPA Метод испытаний. Анализ содержания кислорода и оксигенатов[2]
BS410–1 2000 Сита для испытаний. Технические требования и испытания. Сита для испытаний из металлической и проволочной ткани[3]

3 Термины

3.1 Определения

3.1.1 Ароматические углеводороды – моноциклические и полициклические ароматические углеводороды, включая ароматические олефины, некоторые диены, соединения, содержащие серу и азот или кислородсодержащие соединения с высокой температурой кипения (за исключением перечисленных в 1.5), в объемных долях.

3.1.2 Олефиновые углеводороды – алкены, включая циклоалкены и некоторые диены, в объемных долях.

3.1.3 Насыщенные углеводороды – алканы, включая циклоалканы, в объемных долях.

4 Сущность метода

4.1 Приблизительно 0,75 мл пробы пропускают через специальную стеклянную адсорбционную колонку, заполненную активированным силикагелем. Небольшой слой силикагеля содержит смесь флуоресцентных красителей. Когда вся проба адсорбируется на геле, в колонку добавляют спирт для десорбции пробы. Углеводороды разделяются на ароматические, олефиновые и насыщенные. Вместе с разделением углеводородов различных типов также происходит избирательное разделение флуоресцентных красителей с образованием границ зон ароматических, олефиновых и насыщенных углеводородов, видимых в ультрафиолетовом свете. По длине каждой зоны в колонке рассчитывают объемную долю каждой группы углеводородов.

---

[1] Информацию об указанных стандартах ASTM можно найти на web-сайте ASTM, gost.e-ecolog.ru лужбе работы с покупателями ASTM, gost.e-ecolog.ru формацию о ежегодном сборнике стандартов ASTM можно найти на странице «Document Summary» на web-сайте ASTM.

[2] Свод федеральных законов, часть 80 раздела 40, 80.46 (g); также опубликован в Федеральном регистре, том 59, № 32, 16 февраля 1994 г., с. 7828. В настоящее время не доступен.

[3] Можно заказать в службе работы с покупателями Британского института стандартов (BSI), 389 Chiswick High Road, London, W4 4AL.

5 Значение и применение метода

5.1 Определение суммарной объемной доли насыщенных, олефиновых и ароматических углеводородов является важным фактором при оценке качества нефтяных фракций, используемых в качестве компонентов бензинов и сырья для процессов каталитического реформинга. Данная информация также важна для оценки нефтяных фракций, продуктов каталитического реформинга и термокаталитического крекинга, используемых в качестве компонентов моторного и авиационного топлив. Данная информация так же важна, как показатель качества топлива по ASTM D 1655.

6 Аппаратура

6.1 Адсорбционные колонки – стеклянная трубка точно определенного диаметра (IP-конструкции), приведенная справа на рисунке 1, состоящая из секции загрузки с капиллярной шейкой, секции разделения и аналитической секции; или трубка со стандартными стенками, приведенная слева на рисунке 1. Размеры колонки и допускаемые предельные отклонения от них приведены в таблице 1.

6.1.1 Внутренний диаметр аналитической секции трубки точно определенного диаметра должен быть 1,60 – 1,65 мм. Кроме того, отклонение столбика ртути длиной 100 мм не должно превышать 0,3 мм в любой части аналитической секции. Для отделения секций колонки друг от друга применяют суженные конусные соединения, а не соединения с упорным заплечиком. Силикагель удерживается в колонке маленьким кусочком стекловаты, расположенным между шариком и муфтой со сферическим соединением 12/2 и закрывающим выходное отверстие аналитической секции. Конец колонки, соединенный с муфтой 12/2, должен иметь внутренний диаметр 2 мм. Шарик и муфту закрепляют таким образом, чтобы конец колонки не соскальзывал во время наполнения и последующего использования колонки. Для соединения нижней части секции разделения, имеющей квадратное сечение с аналитической секцией диаметром 3 мм, можно использовать промышленно выпускаемые уплотняющие соединительные устройства при условии, что их внутренняя конфигурация обеспечивает плавный переход из одной секции стеклянной колонки в другую. Аналогичные промышленно выпускаемые соединительные устройства можно использовать на конечном участке аналитической секции диаметром 3 мм, имеющем пористое основание для удержания силикагеля.

6.1.2 Допускается использовать адсорбционные колонки с трубкой со стандартными стенками, приведенные на рисунке 1 слева. При использовании трубки со стандартными стенками для аналитической секции необходимо выбрать трубку постоянного диаметра и обеспечить герметичность соединения секции разделения и аналитической секции. Трубку со стандартными стенками не калибруют; однако с помощью штангенциркуля проверяют наружный диаметр по всей длине трубки и при отклонении толщины более чем на 0,5 мм, указывающем на неравномерность внутреннего диаметра, такую трубку не используют. Для удерживания геля подготавливают соответствующим образом стеклянную трубку. Для этого один конец трубки аналитической секции необходимо вытянуть в виде тонкого капилляра. Другой конец аналитической секции соединяют с секцией разделения с помощью виниловой трубки соответствующей длины, убедившись в том, что виниловая трубка длиной (30 ± 5) мм является подходящей. Для обеспечения герметичности винилового уплотнения с аналитической секцией верхний конец аналитической секции необходимо нагревать до тех пор, пока он не станет достаточно горячим для расплавления виниловой трубки; затем верхний конец аналитической секции вставляют в виниловую трубку. Для обеспечения герметичности соединения виниловую трубку можно закрепить на аналитической секции, если плотно обмотать ее мягкой проволокой. Промышленно выпускаемые уплотняющие соединительные устройства можно использовать для соединения нижней части секции разделения (с квадратным сечением) с аналитической секцией диаметром 3 мм при условии, что их внутренняя конфигурация обеспечивает плавный переход из одной секции стеклянной колонки в другую.

6.2 Устройство для измерения длины зон. Границы зон можно отмечать стеклографом, а длину зоны определяют измерительной линейкой, расположив колонку горизонтально. Можно измерять длину зоны, закрепив линейку около колонки. В этом случае измерительная линейка должна быть снабжена четырьмя подвижными металлическими скобами (рисунок 1) для отметки границ зон и измерения длины каждой зоны.

6.3 Источник ультрафиолетового излучения с длиной волны 365 нм. Подходящее устройство обычно состоит из одного или двух блоков длиной 915 мм или 1220 мм, смонтированных вертикально вдоль колонки. Для получения наилучшей флуоресценции источник излучения необходимо отрегулировать.

6.4 Электровибратор для обеспечения вибрации отдельных колонок или подставки, на которой закреплены несколько колонок.

6.5 Шприц вместимостью 1 мл, с ценой деления 0,01 или 0,02 мл, с иглой длиной 102 мм. Можно использовать иглы № 18, 20 или 22.

6.6 Регулятор(ы) давления, позволяющий(е) регулировать и поддерживать давление в диапазоне от 0 до 103 кПа.

Размеры в миллиметрах

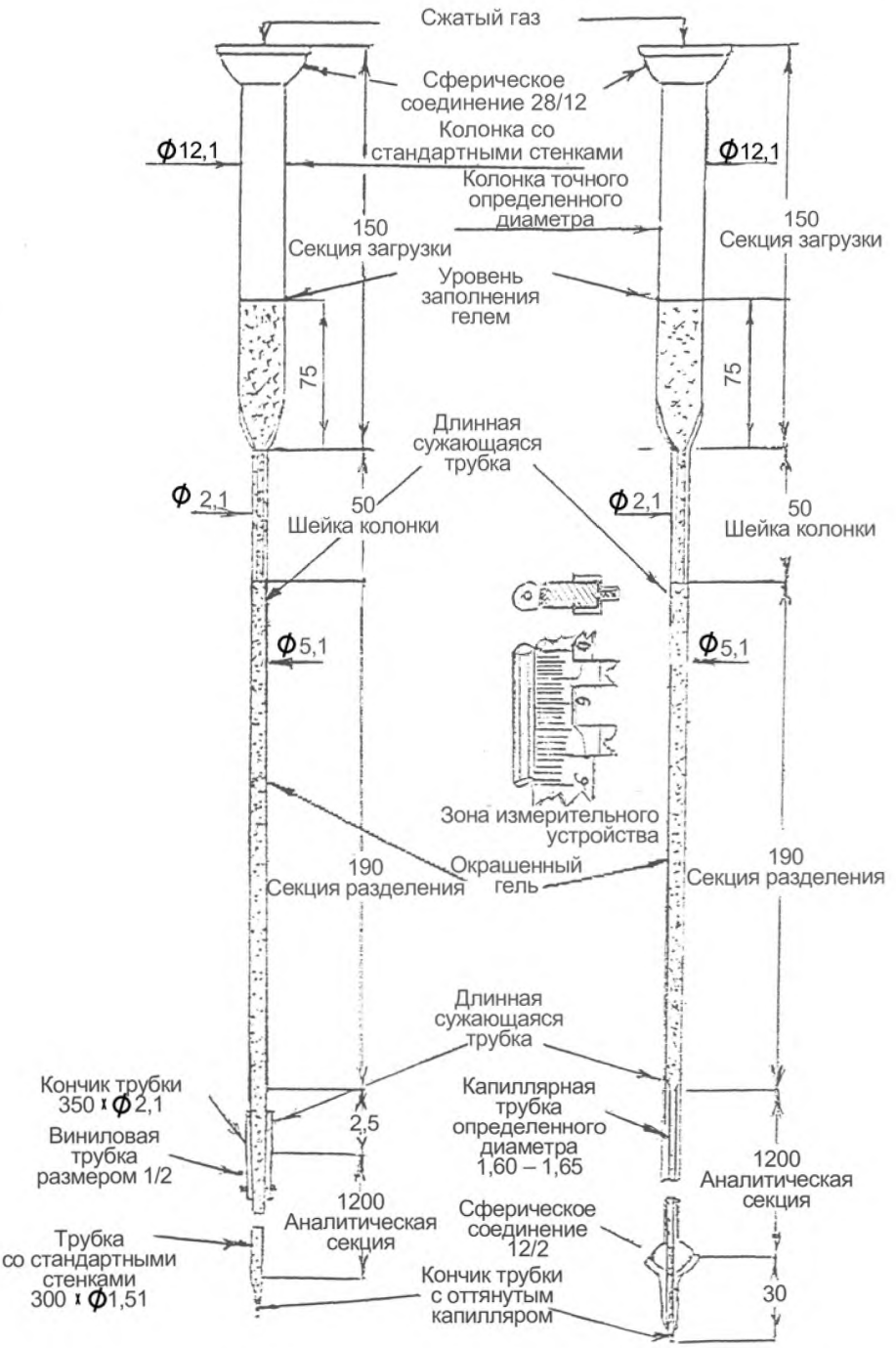

Рисунок 1 – Адсорбционные колонки с трубкой со стандартными стенками (слева) и трубкой точно определенного диаметра (справа) в аналитической секции

7 Реактивы и материалы

7.1 Силикагель[4), 5)] промышленного производства, соответствующий требованиям, изложенным в таблице 2. Для определения pH силикагеля pH-метр калибруют стандартными буферными растворами с pH = 4 и pH = 7. Помещают 5 г силикагеля в стакан вместимостью 250 мл, добавляют 100 мл воды и перемешивают палочкой. Суспензию перемешивают магнитной мешалкой в течение 20 мин, а затем определяют pH с помощью калиброванного pH-метра. Перед использованием силикагель сушат в неглубоком сосуде при 175 °С в течение 3 ч. Высушенный горячий силикагель переносят в герметичный сосуд для защиты его от атмосферной влаги.

Примечание 2 – Установлено, что силикагель из некоторых партий, соответствующий техническим требованиям, может вызывать затухание границ олефиновых углеводородов. Причина этого явления неизвестна, но оно влияет на правильность и точность определения.

Таблица 1 – Предельно допустимые размеры колонки

Размеры колонки с трубкой со стандартными стенками
Секция загрузки: Внутренний диаметр – (12 ± 2) мм; Уровень заполнения силикагелем – около 75 мм; Общая длина – (150 ± 5) мм. **Узкая в поперечном сечении секция:** Внутренний диаметр – (2 ± 0,5) мм; Общая длина – (50 ± 5) мм. **Секция разделения:** Внутренний диаметр – (5 ± 0,5) мм; Общая длина – (190 ± 5) мм. **Секция длинного конуса под секцией разделения:** Наружный диаметр контактной поверхности – (3,5 ± 0,5) мм; Внутренний диаметр контактной поверхности – (2 ± 0,5) мм; Общая длина – (25 ± 2) мм. **Аналитическая секция:** Внутренний диаметр – (1,5 ± 0,5) мм; Трубка со стандартными стенками: Общая длина – (1200 ± 30) мм.
Размеры колонки с трубкой с точно определенным диаметром
Секция загрузки: Внутренний диаметр – (12 ± 2) мм; Уровень заполнения силикагелем – около 75 мм; Общая длина – (150 ± 5) мм. **Узкая в поперечном сечении секция:** Внутренний диаметр – (2 ± 0,5) мм; Общая длина – (50 ± 5) мм. **Секция разделения:** Внутренний диаметр – (5 ± 0,5) мм; Общая длина – (190 ± 5) мм.
Размеры колонки с трубкой с точно определенным диаметром
Аналитическая секция: Внутренний диаметр – 1,60 – 1,65 мм; Общая длина – (1200 ± 30) мм. **Конец трубки:** Общая длина – (30 ± 5) мм.

[4)] Если вам известно о других поставщиках, просим вас предоставить эту информацию в штаб-квартиру ASTM. Ваши замечания будут рассмотрены на заседании ответственного технического комитета, на котором вы можете присутствовать.

[5)] Единственным источником поставки силикагеля, известным комитету в настоящее время, является компания W.R.Grace and Co., Davison Div., Baltimore, MD 21203; код 923.

Таблица 2 – Требования к силикагелю

Площадь поверхности[A], $м^2/г$		430 – 530
pH водной суспензии с массовой долей силикагеля 5 %		5,5 – 7,0
Массовая доля потерь при прокаливании при 955 °С, %		4,5 – 10,0
Массовая доля железа в пересчете на Fe_2O_3 в сухом остатке, ppm		Не более 50
Размер частиц		
Номер сита[B]	мкм	Массовая доля, %
60	250	Не более 0,0
80	180	Не более 1,2
100	150	Не более 5,0
Прошедших через сито 200	75	Не более 15,0
[A] Площадь поверхности силикагеля определяют в соответствии с ASTM D 3663. [B] Требования к ситам установлены в ASTM E 11 и BS410-1 2000.		

7.2 Флуоресцентно-индикаторный окрашенный гель – стандартный окрашенный гель[4), 6)], состоящий из смеси перекристаллизованного красителя Петрол Рэд АВ4 (Petrol Red AB4), олефиновых и ароматических красителей, очищенных методом хроматографической адсорбции в соответствии с установленной методикой и осажденных на силикагель. Окрашенный гель хранят в темном месте в среде азота. В этих условиях окрашенный гель может храниться не менее пяти лет. Небольшую порцию окрашенного геля рекомендуется переносить в небольшой сосуд, из которого окрашенный гель отбирают для проведения испытаний.

7.3 Изоамиловый спирт (3-метил-1-бутанол) чистотой 99 %.

(**Предупреждение:** Воспламеняем. Опасен для здоровья.)

7.4 Изопропиловый спирт (2-пропанол) чистотой не менее 99 %.

(**Предупреждение:** Воспламеняем. Опасен для здоровья.)

7.5 Сжатый газ – воздух (или азот), подаваемый в верхнюю часть колонки при контролируемом давлении в диапазоне от 0 до 103 кПа.

(**Предупреждение:** Сжатый газ подается под высоким давлением.)

7.6 Ацетон, реактив без осадка.

(**Предупреждение:** Воспламеняем. Опасен для здоровья.)

7.7 Буферные растворы с pH = 4 и pH = 7.

8 Отбор проб

8.1 Представительную пробу отбирают в соответствии с ASTM D 4057. Если проба по летучести соответствует требованиям для продуктов группы 2 или ниже по ASTM D 86, то открывание и перенос пробы следует осуществлять при температуре ≤ 4 °С. (**Предупреждение:** Воспламеняема. Опасна для здоровья.)

9 Подготовка аппаратуры

9.1 Аппаратуру устанавливают в затемненной лаборатории или помещении для удобства наблюдения границ раздела зон. При проведении многократных измерений монтируют аппаратуру, в состав которой входит источник ультрафиолетового излучения, стойка для закрепления колонок и система подачи газа (распределительный коллектор) со сферическими шарнирами для соединения с необходимым количеством колонок.

[6)] Единственным источником поставки стандартного окрашенного геля, известным комитету в настоящее время, является компания UOP LLC, 25 E, Algonquin Rd, Des Plaines, IL 60017-5017; запрос «FIA Standard Dyed Gel», продукт UOP LLC № 80675.

10 Проведение испытания

10.1 Перед началом испытания пробы следует убедиться в том, что силикагель плотно заполняет колонку и секцию загрузки (до соответствующего уровня), которая содержит определенное количество окрашенного геля (3 – 5 мм), добавляемого в приблизительно наполовину наполненную секцию разделения. Специальные указания изложены в примечании 3.

Примечание 3 – Для подготовки к анализу колонку укрепляют на свободно перемещающемся зажиме, находящемся непосредственно под сферическим шарниром секции загрузки. Используя вибрацию, в колонку небольшими порциями через стеклянную воронку, находящуюся в секции загрузки, добавляют силикагель до половины секции разделения. Останавливают вибратор и добавляют слой окрашенного геля высотой 3 – 5 мм. Включают вибратор и во время вибрации колонки продолжают добавлять силикагель, пока не произойдет заполнение секции загрузки приблизительно на 75 мм. Во время вибрации колонки ее вытирают по всей длине влажной тканью. Это способствует снятию статического электричества и лучшему заполнению колонки. После заполнения колонки вибрацию продолжают еще в течение 4 мин. Можно подготовить несколько колонок одновременно, установив их на раме или стойке, к которой присоединяют электрический вибратор.

10.2 Заполненную колонку присоединяют к аппаратуре, находящейся в затемненной лаборатории или помещении, и при использовании закрепленной измерительной линейки нижний конец колонки прикрепляют к стационарной линейке полоской резины.

10.3 Если пробы по летучести будут соответствовать требованиям для продуктов группы 2 или ниже по ASTM D 86, пробу и шприц охлаждают до температуры ниже 4 °С. С помощью шприца отбирают пробу объемом (0,75 ± 0,03) мл и вводят ее примерно на 30 мм ниже поверхности силикагеля, находящегося в загрузочной секции.

10.4 Загрузочную секцию заполняют изопропиловым спиртом до сферического шарнира. Присоединяют колонку к системе подачи газа и в течение (2,5 ± 0,5) мин подают газ под давлением (14 ± 2) кПа для продвижения жидкости вниз по колонке. В течение следующих (2,5 ± 0,5) мин давление увеличивают до (34 ± 2) кПа и затем регулируют его таким образом, чтобы общее время продвижения пробы составляло 1 ч. Обычно для проб бензинов необходимо давление газа от 28 до 69 кПа, для реактивных топлив – 69 – 103 кПа. Величина давления будет зависеть от плотности заполнения гелем колонки и молекулярной массы продукта пробы. Оптимальное время для перемещения пробы – 1 ч, однако для продвижения проб высокомолекулярных продуктов может потребоваться более длительное время.

10.5 После продвижения границы зоны смеси спирта и ароматических углеводородов красного цвета приблизительно на 350 мм в аналитическую секцию снимают показания, быстро отмечая границу зон углеводородов каждого типа, наблюдаемую в ультрафиолетовом свете, в следующей последовательности.

(**Предупреждение:** Нахождение под прямым ультрафиолетовым светом может быть опасно для здоровья, операторы должны по возможности избегать ультрафиолетового излучения, особенно это касается глаз.) Для нефлуоресцентной зоны насыщенных углеводородов отмечают границу загрузки пробы и границу, в которой желтое свечение впервые достигает максимальной интенсивности. Верхнюю границу второй зоны (или зоны олефинов) отмечают на уровне, в котором впервые появляется интенсивное голубое свечение. Верхней границей третьей зоны (зоны ароматических углеводородов) является верхняя граница первой красноватой или коричневой зоны. Для идентификации границ зон пользуются рисунком 2. При испытании бесцветных дистиллятов граница зоны спирта и ароматических углеводородов четко определяется красным кольцом красителя. Тем не менее примеси, присутствующие в крекинг-топливе, придают этому красному кольцу, которое может быть разной высоты, коричневую окраску, но его можно рассматривать как часть зоны ароматических углеводородов. Если голубое свечение отсутствует, коричневое или красноватое кольцо рассматривают как часть следующей различимой зоны, находящейся ниже в колонке. При испытании топлив с оксигенатами может появиться другая красная зона на несколько сантиметров выше красноватой или коричневой границы зоны смеси спирта и ароматических углеводородов (рисунок 3), которой следует пренебречь. Отмечая зоны, не следует дотрагиваться до колонки руками. Если границы зон отмечены указательными скобами, записывают результаты измерений.

Примечание 4 – Первая максимально интенсивная желтая флуоресценция считается центром зоны наименее интенсивной желтой флуоресценции.

10.6 При продвижении пробы к низу колонки еще на 50 мм опять снимают показания, отмечая зоны в порядке, обратном приведенному в 10.5, чтобы свести к минимуму погрешности из-за продвижения границ при снятии показаний. Если зоны отмечают стеклографом, можно применять два цвета для разграничения каждого ряда измерений и расстояний, измеренных в горизонтальном расположении аналитической секции на рабочей поверхности стола. Если границы зон отмечены указательными скобами, записывают результаты измерений.

10.7 Неточные результаты могут быть получены из-за недостаточного уплотнения геля в колонке или неполного элюирования углеводородов спиртом. При использовании колонок с трубкой определенного диаметра неполноту элюирования можно определить по общей длине нескольких зон, которая должна составлять не менее 500 мм при правильном проведении испытания. При использовании колонок со стандартными стенками данный критерий общей длины зон не может быть использован, так как внутренний диаметр аналитической секции в каждой колонке имеет различное значение.

Примечание 5 – Для проб, содержащих значительное количество соединений, кипящих при температуре выше 204 °С, использование изоамилового спирта вместо изопропилового может улучшить элюирование.

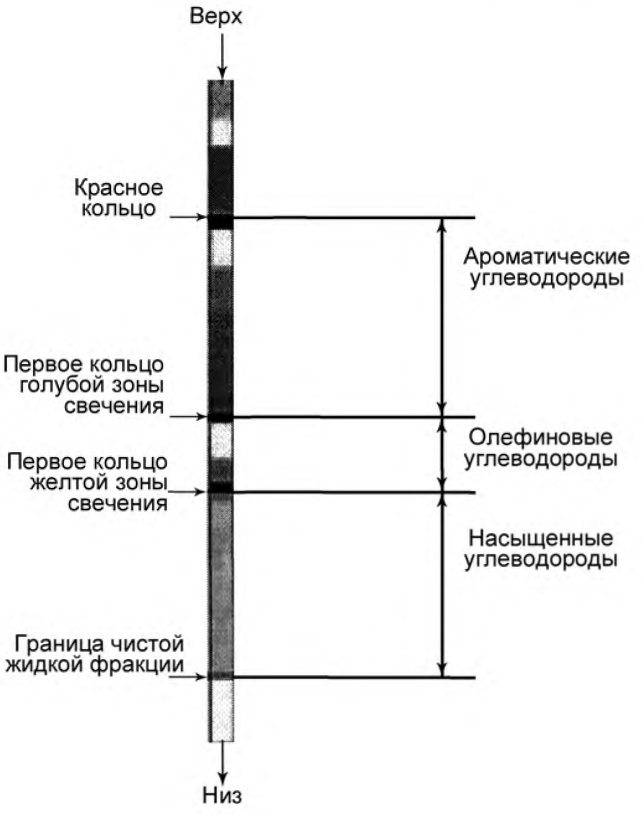

Рисунок 2 – Схема идентификации хроматографических границ

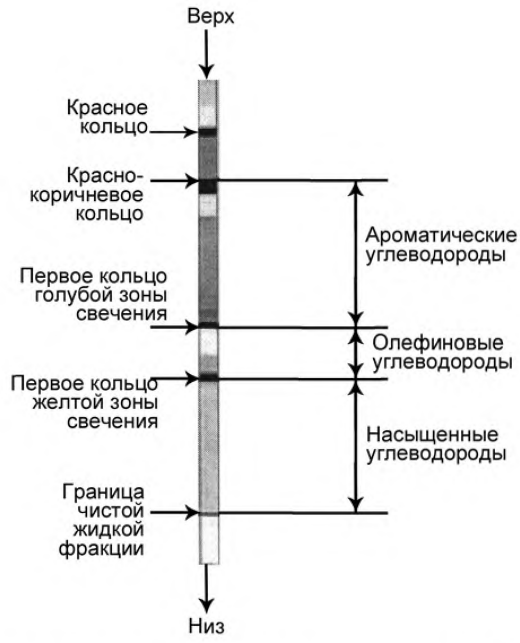

Рисунок 3 – Схема идентификации хроматографических границ в пробах топлив с оксигенатами

10.8 Сбрасывают давление газа и отсоединяют колонку. Для извлечения отработанного геля из колонки с трубкой определенного диаметра колонку переворачивают вверх сливным отверстием и вставляют в широкий конец колонки длинный кусок медицинской трубки для подкожных инъекций № 19 со срезанным под углом 45° концом. При помощи медной трубки с внешним диаметром 6 мм колонки для закрепления резиновой трубки противоположный конец соединяют с водопроводным краном и промывают сильной струей воды. Затем колонку промывают ацетоном без осадка и высушивают путем вакуумирования.

11 Расчеты

11.1 Для каждой серии измерений рассчитывают объемную долю типов углеводородов с точностью до 0,1 % следующим образом:

$$\text{Ароматические углеводороды, \%} = (L_a/L) \times 100; \quad (1)$$

$$\text{Олефиновые угловодороды, \%} = (L_o/L) \times 100; \quad (2)$$

$$\text{Насыщенные углеводороды, \%} = (L_s/L) \times 100, \quad (3)$$

где L_a – длина зоны ароматических углеводородов, мм;
L_o – длина зоны олефиновых углеводородов, мм;
L_s – длина зоны насыщенных углеводородов, мм;
L – сумма $L_a + L_o + L_s$.

Для каждого типа углеводородов определяют соответствующие средние значения расчетных величин и записывают их, как указано в 12.1. При необходимости корректируют результат по наибольшему значению таким образом, чтобы сумма компонентов составляла 100 %.

11.2 С помощью формул (1), (2) и (3) рассчитывают объемные доли углеводородов в пробах без оксигенатов; эти формулы применимы только для проб, состоящих исключительно из углеводородов. Для проб с кислородсодержащими компонентами (1.5) вышеуказанные результаты могут быть скорректированы следующим образом:

$$C' = C \times \frac{100 - B}{100}, \quad (4)$$

где C' – объемная доля углеводородов определенного типа в анализируемой пробе, %;

C – объемная доля углеводородов определенного типа в пробе, не содержащей оксигенаты, %;

B – объемная доля кислородсодержащих компонентов в пробе, определенная по методу ASTM D 4815, или ASTM D 5599, или по аналогичным стандартам, %.

12 Протокол испытания

12.1 Записывают рассчитанное среднее значение объемной доли каждого типа углеводородов (скорректированное при наличии оксигенатов) с точностью до 0,1 % и общую объемную долю оксигенатов в пробе в процентах.

13 Точность и отклонение метода[7)]

13.1 Следующие критерии должны использоваться для оценки приемлемости результатов (достоверность 95 %):

13.1.1 Сходимость

Разность между двумя результатами испытаний, полученными одним и тем же оператором при работе на одном приборе при постоянных условиях испытания с идентичным испытуемым продуктом при правильном выполнении метода в течение продолжительного периода времени, только в одном случае из двадцати может превышать значения, указанные в таблицах 3 и 4.

13.1.2 Воспроизводимость

Разность между двумя отдельными и независимыми результатами испытаний, полученными различными операторами в различных лабораториях на идентичном испытуемом продукте в течение продолжительного периода времени при правильном выполнении метода, только в одном случае из двадцати может превышать значения, указанные в таблицах 3 и 4.

[7)] Дополнительная информация, касающаяся точности, полученная в результате круговых испытаний оксигенатов, содержащих образцы, указанные в таблице 3, хранится в штаб-квартире ASTM и может быть получена по запросу Research Report RR: D02-1361.

Таблица 3 – Сходимость и воспроизводимость результатов испытаний проб, не содержащих оксигенаты

	Объемная доля, %		
	Значение	Сходимость	Воспроизводимость
Ароматические углеводороды	5	0,7	1,5
	15	1,2	2,5
	25	1,4	3,0
	35	1,5	3,3
	45	1,6	3,5
	50	1,6	3,5
	55	1,6	3,5
	65	1,5	3,3
	75	1,4	3,0
	85	1,2	2,5
	95	0,7	1,5
	99	0,3	0,7
Олефиновые углеводороды	1	0,4	1,7
	3	0,7	2,9
	5	0,9	3,7
	10	1,2	5,1
	15	1,5	6,1
	20	1,6	6,8
	25	1,8	7,4
	30	1,9	7,8
	35	2,0	8,2
	40	2,0	8,4
	45	2,0	8,5
	50	2,1	8,6
	55	2,0	8,5
Насыщенные углеводороды	1	0,3	1,1
	5	0,8	2,4
	15	1,2	4,0
	25	1,5	4,8
	35	1,7	5,3
	45	1,7	5,6
	50	1,7	5,6
	55	1,7	5,6
	65	1,7	5,3
	75	1,5	4,8
	85	1,2	4,0
	95	0,3	2,4

Таблица 4 – Сходимость и воспроизводимость результатов испытаний проб, содержащих оксигенаты

	Диапазон значений	Сходимость, объемная доля, %	Воспроизводимость
Ароматические углеводороды	13 – 40	1,3	3,7
Олефиновые углеводороды[A, B]	4 – 33	$0,26X^{0,6}$	$0,82X^{0,6}$
Насыщенные углеводороды	45 – 68	1,5	4,2

[A] X – объемная доля олефиновых углеводородов, %.

[B] Несколько примеров объемной доли олефиновых углеводородов в процентах, рассчитанной по степенным уравнениям, приведенным в настоящей таблице.

Значения	Сходимость	Воспроизводимость
4,0	0,6	1,9
10,0	1,0	3,3
20,0	1,6	4,9
30,0	2,0	6,3
33,0	2,1	6,6

13.1.3 Таблицу 3 используют для оценки сходимости и воспроизводимости проб неэтилированных топлив, которые не содержат кислородсодержащих компонентов. Показатели этой таблицы применяют в заданных диапазонах концентрации. Таблицу 4 используют для оценки сходимости и воспроизводимости проб, содержащих оксигенаты, в заданных диапазонах концентрации.

13.2 Отклонение – Отклонение не может быть определено из-за отсутствия приемлемых стандартных образцов, необходимых для определения отклонений по методу настоящего стандарта.

Примечание 6 – Показатели точности, приведенные в таблице 4, определены для проб автомобильного топлива для двигателей с искровым зажиганием, которое содержит кислородсодержащие компоненты и без них. Определения содержания оксигенатов при проведении межлабораторных сличений по определению показателей точности, приведенных в таблице 4, проводились в соответствии с ASTM D 4815 и GC/OFID. EPA заменило процедуру, определенную в GC/OFID, методом испытания по ASTM D 5599.

Ответственный за выпуск И.А.Воробей

Сдано в набор 04.05.2005. Подписано в печать 21.06.2005. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Ариал. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 1,63 Уч.- изд. л. 0,76 Тираж экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение
НП РУП «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации (БелГИСС)»
Лицензия № 02330/0133084 от 30.04.2004.
220113, г. Минск, ул. Мележа, 3.

gost.e-ecolog.ru