к СТБ EN 12916-2011 Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с обнаружением по показателю преломления

<table>
<tr><td>В каком месте</td><td>Напечатано</td></tr>
<tr><td>Пункт 3.3</td><td>

Таблица 2 – Показатели прецизионности

<table>
<tr><th>Группа ароматических углеводородов</th><th>Диапазон, % (m/m)</th><th>Повторяемость</th><th>Воспроизводимость</th></tr>
<tr><td>Моноароматические углеводороды (МАН)</td><td>От 4 до 40</td><td>0,026(X + 14,7)</td><td>0,063(X + 17,3)</td></tr>
<tr><td>Диароматические углеводороды (DAH)</td><td>От 0 до 20</td><td>0,10(X + 2,6)</td><td>0,32(X + 1,8)</td></tr>
<tr><td>Три+-ароматические углеводороды (Т+АН)</td><td>От 0 до 6</td><td>0,12(X + 0,6)</td><td>0,64(X + 0,3)</td></tr>
<tr><td>Полициклические ароматические углеводороды (POLY-AH)</td><td>От 0 до 26</td><td>0,13(X + 2,6)</td><td>0,29(X + 2,2)</td></tr>
<tr><td>Общее содержание ароматических углеводородов</td><td>От 4 до 65</td><td>0,036(X + 1,5)</td><td>0,116(X + 6,3)</td></tr>
<tr><td colspan="4">Примечание – X – среднее значение двух независимых сопоставляемых результатов определений.</td></tr>
</table>

Должно быть

Таблица 2 – Показатели прецизионности

<table>
<tr><th>Группа ароматических углеводородов</th><th>Диапазон, % (m/m)</th><th>Повторяемость</th><th>Воспроизводимость</th></tr>
<tr><td>Моноароматические углеводороды (МАН)</td><td>6 – 30</td><td>0,032X – 0,161</td><td>0,144X – 0,344</td></tr>
<tr><td>Диароматические углеводороды (DAH)</td><td>1 – 10</td><td>0,151X – 0,036</td><td>0,363X – 0,087</td></tr>
<tr><td>Три+-ароматические углеводороды (Т+АН)</td><td>0 – 2</td><td>0,092X + 0,098</td><td>0,442X + 0,471</td></tr>
<tr><td>Полициклические ароматические углеводороды (POLY-AH)</td><td>1 – 12</td><td>0,074X + 0,186</td><td>0,185X + 0,465</td></tr>
<tr><td>Общее содержание ароматических углеводородов</td><td>7 – 42</td><td>0,040X – 0,070</td><td>0,172X – 1,094</td></tr>
<tr><td colspan="4">Примечание – X – среднеарифметическое двух сравниваемых результатов.</td></tr>
</table>

</td></tr>
</table>

(ИУ ТНПА № 7-2011)

gost.e-ecolog.ru

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ EN 12916-2011

Нефтепродукты

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПОВ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТАХ

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с обнаружением по показателю преломления

Нафтапрадукты

ВЫЗНАЧЭННЕ ТЫПАЎ АРАМАТЫЧНЫХ ВУГЛЕВАДАРОДАЎ У СЯРЭДНІХ ДЫСТЫЛЯТАХ

Метад высокаэфектыўнай вадкаснай храматаграфіі з выяўленнем па паказальніку праламлення

(EN 12916:2006, IDT)

Издание официальное

БЗ 1-2011

Госстандарт
Минск

УДК 665.71.033.2(083.74)(476) МКС 75.080 КП 03 IDT

Ключевые слова: нефтепродукты, дистилляты средние, углеводороды ароматические, метод определения, высокоэффективная жидкостная хроматография

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 31 января 2011 г. № 5

3 Настоящий стандарт идентичен европейскому стандарту EN 12916:2006 Petroleum products. Determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates. High performance liquid chromatography method with refractive index detection (Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с обнаружением по показателю преломления).

В стандарт (подраздел 7.1) внесено редакционное изменение, содержащее уточняющую информацию и выделенное подчеркиванием.

Европейский стандарт разработан техническим комитетом CEN/TC 19 «Газовые и жидкие топлива, смазочные материалы и родственные продукты нефтяного, синтетического и биологического происхождения».

Перевод с английского языка (en).

Официальные экземпляры европейского стандарта, на основе которого подготовлен настоящий государственный стандарт, и стандартов, на которые даны ссылки, имеются в Национальном фонде ТНПА.

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

Степень соответствия – идентичная (IDT)

4 Настоящий государственный стандарт взаимосвязан с техническим регламентом «Автомобильный бензин и дизельное топливо. Безопасность» (ТР 2008/011/BY) и обеспечивает реализацию его технических требований

5 ВЗАМЕН СТБ ЕН 12916-2003

© 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 2
3 Термины и определения 2
4 Сущность метода 2
5 Реактивы и материалы 3
6 Аппаратура 3
7 Отбор проб 4
8 Подготовка аппаратуры 5
9 Калибровка аппаратуры 6
10 Проведение испытания 7
11 Расчеты 9
12 Выражение результатов 10
13 Прецизионность метода 10
14 Протокол испытания 10
Приложение А (справочное) Выбор и использование колонки 11
Библиография 12
Приложение Д.А (справочное) Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному европейскому стандарту 13

Введение

Настоящий стандарт содержит следующие изменения по сравнению с СТБ ЕН 12916-2003:

а) установлен метод, предусматривающий использование прибора упрощенной конструкции без обратной промывки колонок;

б) более четко сформулированы требования к процедуре интеграции для групп ароматических углеводородов;

в) в качестве калибровочного стандартного раствора с целью сведения к минимуму отклонений результатов определений содержания диароматических углеводородов предусмотрено использование раствора флуорена вместо раствора 1-метилнафталина;

г) в результате устранения мешающего влияния метиловых эфиров жирных кислот (FAME) на определение три+-ароматических углеводородов в область распространения настоящего стандарта включены дизельные топлива, содержащие до 5 % (*V*/*V*) метиловых эфиров жирных кислот (FAME);

д) включены показатели прецизионности, рассчитанные на основании данных, полученных при выполнении новой программы межлабораторных испытаний; приведена прецизионность метода для показателя «массовая доля полициклических ароматических углеводородов», требования к которому установлены в СТБ 1658-2006 (EN 590:2004) «Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Топливо дизельное. Технические требования и методы испытаний», [1].

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Нефтепродукты
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПОВ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТАХ
Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с обнаружением по показателю преломления

Нафтапрадукты
ВЫЗНАЧЭННЕ ТЫПАЎ АРАМАТЫЧНЫХ ВУГЛЕВАДАРОДАЎ У СЯРЭДНІХ ДЫСТЫЛЯТАХ
Метад высокаэфектыўнай вадкаснай храматаграфіі з выяўленнем па паказальніку праламлення

Petroleum products
Determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates
High performance liquid chromatography method with refractive index detection

Дата введения 2011-07-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания моноароматических, диароматических, три+-ароматических углеводородов в дизельных топливах, в том числе содержащих до 5 % (*V/V*) метиловых эфиров жирных кислот (FAME), и в нефтяных дистиллятах, выкипающих в диапазоне температур от 150 °С до 400 °С. Содержание полициклических ароматических углеводородов рассчитывают как суммарное содержание диароматических и три+-ароматических углеводородов, а общее содержание ароматических соединений – как суммарное содержание отдельных групп ароматических углеводородов.

Серосодержащие, азотсодержащие и кислородсодержащие соединения могут мешать определению; моноалкены не мешают определению, однако диалкены или полиалкены с сопряженными двойными связями (в случае их присутствия) могут влиять на результат определения.

Показатели прецизионности метода испытания настоящего стандарта были установлены для дизельных топлив, как содержащих, так и не содержащих FAME в качестве смесевого компонента, с содержанием моноароматических соединений в диапазоне значений от 6 % (*m/m*) до 30 % (*m/m*), диароматических соединений в диапазоне значений от 1 % (*m/m*) до 10 % (*m/m*), три+-ароматических соединений в диапазоне значений от 0 % (*m/m*) до 2 % (*m/m*), полициклических ароматических соединений в диапазоне значений от 1 % (*m/m*) до 12 % (*m/m*) и с общим содержанием ароматических соединений в диапазоне значений от 7 % (*m/m*) до 42 % (*m/m*).

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

Примечание 2 – Группы ароматических соединений принято определять на основе их элюционных характеристик при хроматографировании на заданной колонке для жидкостной хроматографии в сравнении с соответствующими характеристиками эталонных ароматических соединений. Количественное определение групп ароматических соединений проводится методом внешней калибровки с использованием одного ароматического соединения для каждой группы, которое может являться, а может и не являться представителем ароматических соединений, присутствующих в пробе. При использовании альтернативных приемов и методов испытания разделение по группам и количественное определение индивидуальных групп ароматических соединений может быть иным.

Предупреждение – При применении настоящего стандарта могут использоваться опасные вещества, операции и оборудование. Настоящий стандарт не предусматривает рассмотрения всех проблем безопасности, связанных с его применением. Ответственность за выявление и установление мер по обеспечению техники безопасности и охраны здоровья, а также определение ограничений по применению стандарта несет пользователь настоящего стандарта.

Издание официальное

2 Нормативные ссылки

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

EN 14214:2008 Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Метиловые эфиры жирных кислот (FAME) для дизельных двигателей. Технические требования и методы испытаний

EN ISO 1042:1999 Посуда лабораторная стеклянная. Колбы мерные с одной меткой

EN ISO 3170:2004 Нефтепродукты жидкие. Ручной отбор проб

EN ISO 3171:1999 Нефтепродукты жидкие. Автоматический отбор проб из трубопроводов

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применяют следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 неароматические углеводороды (non-aromatic hydrocarbon): Соединения, время удерживания которых на заданной полярной колонке меньше времени удерживания большинства моноароматических соединений.

3.2 моноароматические углеводороды; MAH (mono-aromatic hydrocarbon): Соединения, время удерживания которых на заданной полярной колонке больше времени удерживания большинства неароматических соединений, но меньше времени удерживания большинства диароматических соединений.

3.3 диароматические углеводороды; DAH (di-aromatic hydrocarbon): Соединения, время удерживания которых на заданной полярной колонке больше времени удерживания большинства моноароматических соединений, но меньше времени удерживания большинства три+-ароматических соединений.

3.4 три+-ароматические углеводороды; T+AH (tri+aromatic hydrocarbon): Соединения, время удерживания которых на заданной полярной колонке больше времени удерживания большинства диароматических соединений, но меньше времени удерживания хризена.

3.5 полициклические ароматические углеводороды; POLY-AH (polycyclic aromatic hydrocarbon): Сумма диароматических и три+-ароматических углеводородов.

3.6 общее содержание ароматических углеводородов (total aromatic hydrocarbon): Сумма моноароматических, диароматических и три+-ароматических углеводородов.

Примечание – Различные опубликованные и неопубликованные данные указывают на то, что к основным компонентам каждой группы углеводородов могут относиться:

a) к неароматическим углеводородам – ациклические и циклические алканы (парафины и нафтены), моноалкены (при их наличии);

b) к MAH – бензолы, тетралины, инданы и высшие нафтенбензолы (например, октагидрофенантрен), тиофены, стиролы и полиалкены с сопряженными двойными связями;

c) к DAH – нафталины, бифенилы, индены, флуорены, аценафтены, бензотиофены и дибензотиофены;

d) к T+AH – фенантрены, пирены, флуорантены, хризены, трифенилены, бензантрацены.

3.7 метиловые эфиры жирных кислот; FAME (fatty acid methyl esters): Смесь метиловых эфиров жирных кислот, удовлетворяющая требованиям EN 14214.

4 Сущность метода

Навеску пробы разбавляют гептаном и заданный объем полученного раствора вводят в высокоэффективный жидкостный хроматограф, оснащенный полярной колонкой. Указанная колонка обладает низким сродством к неароматическим углеводородам, но проявляет высокую селективность по отношению к ароматическим углеводородам. Вследствие указанной селективности ароматические углеводороды отделяются от неароматических углеводородов и разделяются на отдельные зоны в зависимости от ароматической структуры (числа ароматических колец), т. е. на зоны, соответствующие соединениям MAH, DAH и T+AH.

Колонка соединена с рефрактометрическим детектором, который детектирует компоненты по мере их элюирования из колонки. Сигнал детектора непрерывно регистрируется устройством обработки данных. Амплитуды сигналов, соответствующих ароматическим соединениям в пробе, сопоставляются с амплитудами сигналов, полученными при испытании калибровочных стандартных образцов, с целью дальнейшего расчета массовых долей MAH, DAH и T+AH в пробе. Сумму массовых долей DAH и T+AH

указывают в протоколе испытания как массовую долю POLY-AH, а сумму массовых долей MAH, DAH и T+AH указывают в протоколе испытания как массовую долю всех ароматических углеводородов.

5 Реактивы и материалы

Примечание – Необходимо использовать доступные реактивы и материалы с наивысшей степенью чистоты; те реактивы, степень чистоты которых должна удовлетворять требованиям метода высокоэффективной жидкостной хроматографии, могут быть приобретены у крупных поставщиков.

5.1 Циклогексан со степенью чистоты не менее 99 % (*m/m*).

Примечание – Циклогексан может содержать в качестве примеси бензол.

5.2 Гептан для высокоэффективной жидкостной хроматографии, используемый в качестве подвижной фазы.

Примечание 1 – Изменение в зависимости от партии таких характеристик реактива, как содержание воды, вязкость, показатель преломления и степень чистоты, может привести к непредсказуемому поведению колонки. Сушка (например, выдерживанием над активированным молекулярным ситом типа 5A) и фильтрование мобильной фазы могут уменьшить влияние следовых количеств примесей, присутствующих в растворителе.

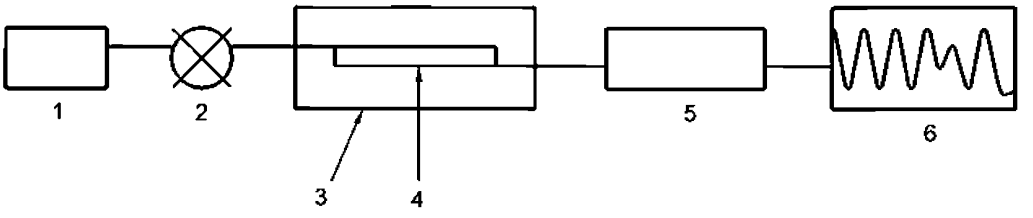
Примечание 2 – Подвижную фазу перед использованием рекомендуется дегазировать; данная процедура может быть проведена встроенной в прибор системой или отдельно путем пропускания (барботирования) через подвижную фазу гелия, методом вакуумной дегазации или посредством обработки ультразвуком. Несоблюдение рекомендаций по дегазации может привести к появлению отрицательных пиков.

5.3 1-Фенилдодекан со степенью чистоты не менее 98 % (*m/m*).
5.4 1,2-Диметилбензол (о-ксилол) со степенью чистоты не менее 98 % (*m/m*).
5.5 Гексаметилбензол со степенью чистоты не менее 98 % (*m/m*).
5.6 Нафталин со степенью чистоты не менее 98 % (*m/m*).
5.7 Флуорен со степенью чистоты не менее 98 % (*m/m*).
5.8 Фенантрен со степенью чистоты не менее 98 % (*m/m*).
5.9 Дибензотиофен со степенью чистоты не менее 95 % (*m/m*).
5.10 9-Метилантрацен со степенью чистоты не менее 95 % (*m/m*).
5.11 Хризен со степенью чистоты не менее 95 % (*m/m*).
5.12 FAME (см. 3.7).

Предупреждение – При работе с ароматическими соединениями следует пользоваться защитными перчатками.

6 Аппаратура

6.1 Жидкостный хроматограф (см. рисунок 1), укомплектованный высокоэффективной системой, обеспечивающей скорость прокачивания подвижной фазы от 0,5 до 1,5 мл/мин с точностью выше 0,5 % и пульсацией менее 1 % от полного диапазона шкалы в условиях испытания, приведенных в разделе 8.



1 – насос; 2 – устройство ввода; 3 – термостат; 4 – колонка;
5 – рефрактометрический детектор; 6 – система обработки данных

Рисунок 1 – Схематическое изображение жидкостного хроматографа

6.2 Система ввода пробы, обеспечивающая введение раствора пробы номинальным объемом 10 мкл со значением повторяемости менее 1 %.

Примечания 1 – В хроматограф должны вводиться равные и постоянные объемы калибровочного раствора и раствора пробы. Указанным выше требованиям к повторяемости при надлежащем использовании могут удовлетворять как ручные, так и автоматические системы ввода пробы с полным или частичным заполнением петли для пробы. При использовании режима частичного ввода пробы рекомендуется, чтобы объем вводимой пробы составлял менее половины общего объема петли. При полном заполнении петли лучшие результаты достигаются при введении пробы объемом, превышающим объем петли не менее чем в шесть раз. Повторяемость системы инжектирования может быть проверена сравнением площадей пиков, полученных в результате введения стандартного раствора для калибровки хроматографической системы не менее четырех раз (8.3).

Примечание 2 – Допускается использовать пробы и калибровочные растворы объемом, отличающимся от 10 мкл, при условии соблюдения требований к повторяемости инжектирования, чувствительности и линейности рефрактометрического детектора (см. 9.4) и разрешающей способности колонки (см. 8.9).

6.3 Фильтр для пробы, используемый при необходимости (см. 10.1), представляющий собой микрофильтр с размером пор менее 0,45 мкм или менее, химически инертный к углеводородным растворителям, предназначенный для удаления механических примесей из растворов пробы.

Примечание – Установлено, что политетрафторэтиленовые фильтры являются пригодными для проведения испытания.

6.4 Система колонок, состоящая из колонки (колонок) для высокоэффективной жидкостной хроматографии из нержавеющей стали, заполненной силикагелем в качестве неподвижной фазы с привитыми аминогруппами (или амино/циано-группами) и размерами гранул 3, 5 или 10 мкм, удовлетворяющая требованиям к разрешающей способности, приведенным в 8.6, 8.7 и 8.9. Указания по выбору и использованию соответствующей колонки приведены в приложении А.

6.5 Устройство регулирования температуры, представляющее собой нагревательный блок или термостат для колонки ВЭЖХ с циркулирующим воздухом или другое устройство для поддержания постоянной температуры в диапазоне от 20 °С до 40 °С с погрешностью ±1 °С.

Примечание – Рефрактометрический детектор чувствителен как к резким, так и к плавным изменениям температуры элюента. Поэтому следует принимать все необходимые меры для поддержания постоянного температурного режима в пределах всей хроматографической системы. Оптимальное значение температуры должно подбираться в зависимости от неподвижной фазы.

6.6 Рефрактометрический детектор, обеспечивающий регистрацию значений показателя преломления в диапазоне от 1,3 до 1,6, обладающий линейным откликом в пределах калибровочного диапазона и выходным сигналом, приемлемым для накопления данных.

Примечание – Если рефрактометрический детектор оснащен независимой системой регулирования температуры, рекомендуется устанавливать для данной системы такое же значение температуры, как и для термостата колонки.

6.7 Компьютер или вычислительный интегратор, совместимый с рефрактометрическим детектором, обеспечивающий регистрацию данных с частотой 1 Гц и измерение площади пиков и времени удерживания. Компьютер или интегратор должны обеспечивать возможность обработки данных после анализа (например, коррекцию базовых линий и проведение повторного интегрирования).

Примечание – Наличие функции автоматического детектирования и идентификации пиков, а также расчета концентраций соединений, присутствующих в пробе, является рекомендуемым, но не обязательным.

6.8 Мерные колбы вместимостью 10 и 100 мл класса А по EN ISO 1042.

6.9 Весы, обеспечивающие взвешивание с точностью отсчета до 0,000 1 г.

7 Отбор проб

7.1 Если в технических условиях на конкретный продукт не установлены иные требования, пробы отбирают в соответствии с EN ISO 3170 или EN ISO 3171 и/или в соответствии с требованиями технических нормативных правовых актов в области технического нормирования и стандартизации, устанавливающих правила отбора проб испытуемого продукта.

8 Подготовка аппаратуры

8.1 Устанавливают и настраивают жидкостный хроматограф (6.1), систему инжектирования пробы (6.2), колонку (6.4), рефрактометрический детектор (6.6) и вычислительный интегратор (6.7) в соответствии с инструкциями изготовителя. При использовании термостата колонки (6.5) устанавливают в данный термостат колонку ВЭЖХ. Систему инжектирования пробы поддерживают при температуре, равной температуре раствора пробы; в большинстве случаев данная температура будет совпадать с комнатной.

Примечания – Для обеспечения надлежащего функционирования жидкостного хроматографа и его компонентов необходимо регулярно осуществлять их техническое обслуживание. Утечки и частичная закупорка фильтров, фритты, инжекторных иголок и вентилей могут привести к непостоянству скорости потока и ухудшению повторяемости системы инжектирования пробы.

8.2 Устанавливают постоянное значение скорости потока подвижной фазы в диапазоне от 0,8 до 1,2 мл/мин и убеждаются в том, что кювета сравнения рефрактометрического детектора полностью заполнена подвижной фазой (см. примечание). Ожидают, пока температура колонки и рефрактометрического детектора (в том случае, если детектор оснащен устройством регулирования температуры) не стабилизируется.

Примечание – Для сведения к минимуму дрейфа показаний измерительного прибора кювета сравнения детектора должна быть заполнена подвижной фазой, что достигается либо путем пропускания подвижной фазы через кювету сравнения непосредственно перед анализом с последующей изоляцией кюветы для предотвращения испарения жидкости, либо путем непрерывного пропускания потока подвижной фазы через кювету сравнения для компенсации потерь вследствие испарения. Оптимальное значение скорости потока подбирают таким образом, чтобы ошибки в результате высыхания кюветы (сравнения), а также колебания температуры или перепады давления (в кювете сравнения или измерительной кювете в зависимости от типа детектора) были минимальными; для некоторых детекторов выполнение данных условий может быть достигнуто при скорости потока подвижной фазы, проходящей через кювету сравнения, равной одной десятой от скорости потока через измерительную кювету.

8.3 Для приготовления стандартного раствора 1 для калибровки хроматографической системы (SCS1) в мерной колбе вместимостью 100 мл взвешивают с точностью отсчета до 0,000 1 г (1,0 ± 0,1) г циклогексана (5.1), (0,1 ± 0,01) г 1-фенилдодекана (5.3), (0,5 ± 0,05) г 1,2-диметилбензола (5.4), (0,1 ± 0,01) г гексаметилбензола (5.5), (0,1 ± 0,01) г нафталина (5.6), (0,05 ± 0,005) г дибензотиофена (5.9) и (0,05 ± 0,005) г 9-метилантрацена (5.10). Помещают колбу с ее содержимым в ультразвуковую баню и выдерживают до тех пор, пока при визуальном осмотре не станет видно, что все компоненты растворились в смеси 1,2-диметилбензола и циклогексана. Извлекают колбу из ультразвуковой бани и доводят гептаном ее содержимое до метки.

Примечание – Стандартный раствор 1 (SCS1) может храниться не менее 1 года в плотно укупоренной бутылке в прохладном темном месте (например, в холодильнике).

8.4 Для приготовления стандартного раствора 2 для калибровки хроматографической системы (SCS2) в мерной колбе вместимостью 100 мл взвешивают с точностью отсчета до 0,000 1 г (0,4 ± 0,1) г FAME (5.12), (0,04 ± 0,01) г хризена (5.11) и доводят раствор до метки гептаном (5.2). Выдерживают раствор в ультразвуковой бане при температуре 35 °С. Убеждаются в том, что раствор визуально является гомогенным и не содержит отложений хризена на дне.

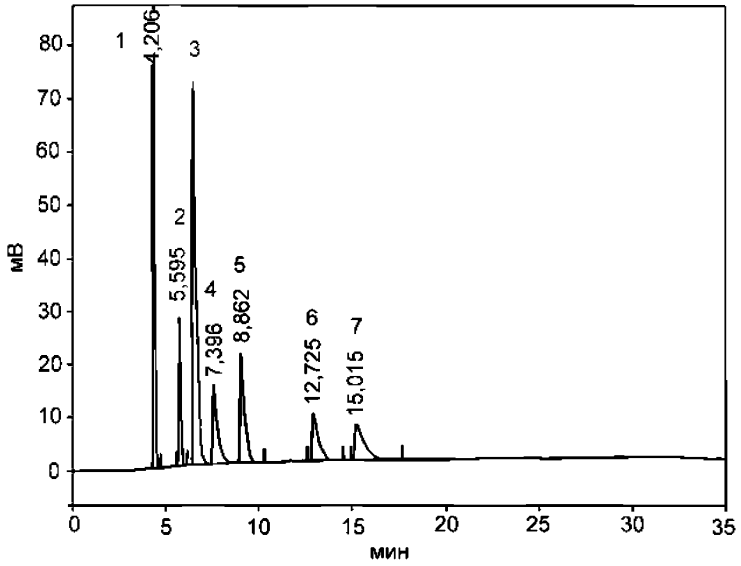
Примечание 1 – Установлено, что 25 мин является достаточным временем для растворения всех компонентов.
Примечание 2 – Стандартный раствор 2 (SCS2) может храниться не менее 1 года в плотно укупоренной бутылке в прохладном темном месте (например, в холодильнике).

8.5 После того как рабочие параметры стабилизируются, о чем свидетельствует появление стабильной горизонтальной базовой линии, вводят 10 мкл SCS1 (8.3). Следят за тем, чтобы дрейф базовой линии в течение анализа ВЭЖХ составлял не более 1 % от высоты пика циклогексана.

Примечание – Дрейф базовой линии, превышающий 1 %, указывает на наличие неполадок в системе регулирования температуры колонки/рефрактометрического детектора и/или на элюирование какого-либо соединения из колонки.

8.6 Убеждаются в том, что все компоненты SCS1 элюируются в следующей последовательности: циклогексан, фенилдодекан, 1,2-диметилбензол, гексаметилбензол, нафталин, дибензотиофен и 9-метилантрацен.

8.7 Убеждаются в том, что разделение всех компонентов SCS1 происходит до базовой линии (см рисунок 2).



1 – циклогексан; 2 – фенилдодекан; 3 – 1,2-диметилбензол; 4 – гексаметилбензол;
5 – нафталин; 6 – дибензотиофен; 7 – 9-метилантрацен

Рисунок 2 – Хроматограмма калибровочного стандартного раствора SCS1

8.8 Измеряют значения времени удерживания пиков циклогексана, фенилдодекана, 1,2-диметилбензола, гексаметилбензола, дибензотиофена и 9-метилантрацена с использованием системы обработки данных.

8.9 Убеждаются в том, что степень разделения (разрешающая способность) циклогексана и 1,2-диметилбензола составляет от 5,7 до 10 (11.2).

8.10 Рассчитывают временные отсечки, используя формулы, приведенные в 11.3.

8.11 Убеждаются в том, что раствор SCS2 визуально является гомогенным (8.4), после чего вводят 10 мкл SCS2 и проверяют, каким образом элюируется пик хризена – непосредственно перед первым пиком FAME или вместе с ним.

Следят за тем, чтобы время удерживания пика хризена было больше времени удерживания пика 9-метилантрацена.

Примечание – Перед проведением испытаний на новой колонке, после нахождения колонки в режиме простоя или перед испытанием проб, содержащих FAME, проверяют работоспособность колонки путем испытания SCS2.

9 Калибровка аппаратуры

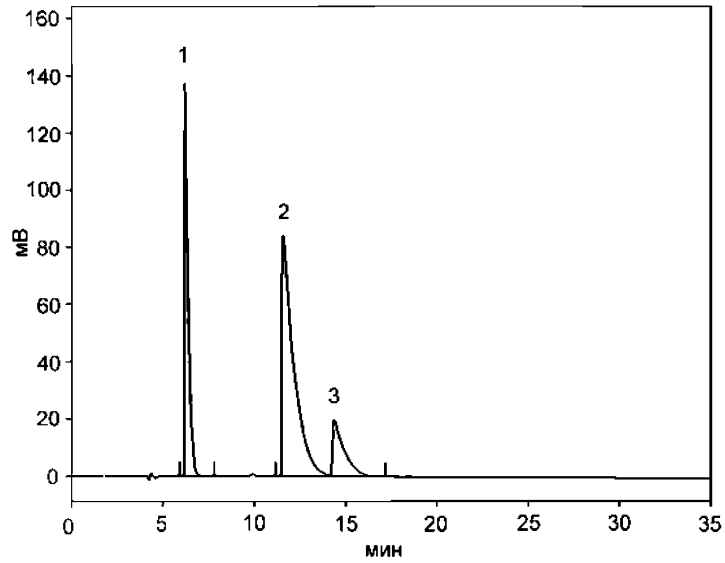
9.1 Готовят четыре калибровочных раствора A, B, C и D с точно известными концентрациями, приблизительные значения которых приведены в таблице 1, взвешиванием в мерных колбах вместимостью 100 мл соответствующих соединений с точностью отсчета до 0,000 1 г и доведением объема растворов до метки гептаном (5.2).

Примечание – Калибровочные стандартные растворы сохраняют свои свойства в течение не менее 6 мес при хранении в плотно укупоренных сосудах (например, в мерных колбах вместимостью 100 мл) в прохладном темном месте (например, в холодильнике).

9.2 После того как рабочие параметры стабилизируются, вводят 10 мкл калибровочного стандартного раствора A. Записывают хроматограмму и измеряют площадь пика для каждого ароматического соединения в калибровочном стандартном растворе (см. рисунок 3).

Таблица 1 – Концентрации компонентов в калибровочных стандартных растворах

Калибровочный стандартный раствор	1,2-Диметилбензол, г/100 мл	Флуорен,г/100 мл	Фенантрен, г/100 мл
A	4,0	2	0,4
B	1,0	1,0	0,2
C	0,25	0,25	0,05
D	0,05	0,02	0,01



1 – 1,2-диметилбензол; 2 – флуорен; 3 – фенантрен

Рисунок 3 – Хроматограмма калибровочного стандартного раствора A

9.3 Повторяют процедуру, описанную в 9.2, для всех других калибровочных стандартных растворов B, C и D. Если площадь пика фенантрена в калибровочном стандартном растворе D слишком мала для ее точного измерения, готовят новый калибровочный стандартный раствор D^{+} с более высокой концентрацией фенантрена, например 0,02 г/100 мл, и повторяют процедуру, описанную в 9.2.

9.4 Строят график зависимости концентрации в г/100 мл от рассчитанной площади пика для каждого ароматического соединения в растворе, т. е. для 1,2-диметилбензола, флуорена и фенантрена. Калибровочные кривые должны быть линейными с коэффициентом корреляции выше 0,999 и должны пересекать ось ординат в точке, лежащей в интервале ±0,01 г/100 мл.

Примечание – Для построения калибровочных кривых могут использоваться компьютер или система обработки данных.

10 Проведение испытания

10.1 В мерной колбе вместимостью 10 мл взвешивают от 0,9 до 1,1 г пробы с точностью отсчета до 0,001 г и доводят гептаном (5.2) до метки. Энергично встряхивают колбу для перемешивания ее содержимого. Оставляют раствор на 10 мин и при необходимости с использованием фильтра удаляют нерастворимые вещества (6.3).

Если концентрация одной или нескольких групп ароматических углеводородов выходит за пределы калибровочного диапазона, готовят в зависимости от конкретной ситуации более концентрированный (2 г/10 мл) или более разбавленный (0,5 г/10 мл) раствор пробы.

Примечание – Использование коэффициента разбавления, отличного от предложенного, может привести к изменению времени удерживания и результата вычисления содержания углеводородов.

10.2 После того как рабочие параметры стабилизируются (см. 8.5) и станут идентичными тем параметрам, которые использовались для получения калибровочных данных (раздел 9), вводят 10 мкл раствора пробы (10.1) и начинают сбор данных.

10.3 Проводят надлежащим образом идентификацию групп МАН, DAH и Т+АН:

– МАН – соединения, время удерживания которых находится в интервале от t_b до t_c (11.3);

– DAH – соединения, время удерживания которых находится в интервале от t_c до t_d (11.3);

– Т+АН – соединения, имеющие время удерживания между t_d и t_e (11.3).

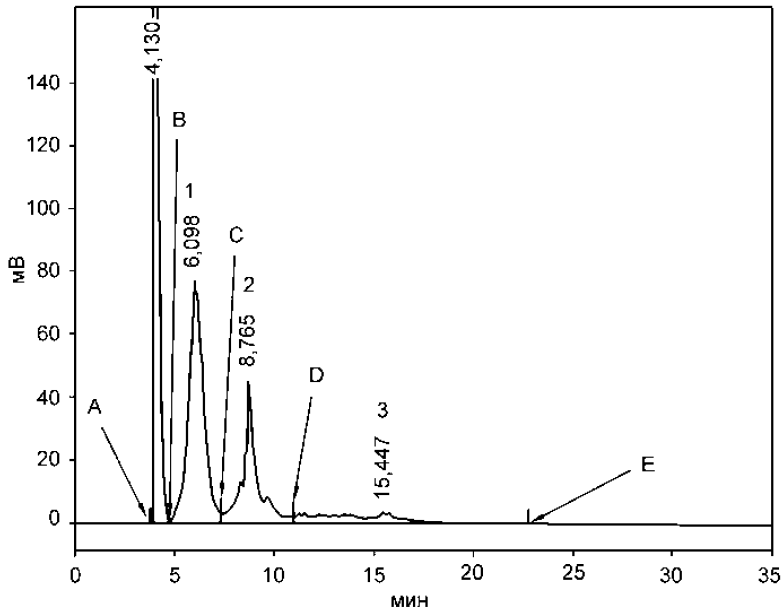
10.4 Проводят линию от точки, расположенной непосредственно перед началом пика неароматических углеводородов [точка А (t_a) на рисунке 4], до точки на хроматограмме, расположенной сразу же после Т+АН [точка Е (t_e) на рисунке 4], в которой значение сигнала возвращается к базовой линии [т. е. к значению сигнала, соответствующему точке А, с учетом поправки на дрейф базовой линии (8.5)].

Если DAH и/или Т+АН в пробе отсутствуют, то точка Е должна быть выбрана при более раннем времени удерживания, при котором значение сигнала возвращается к базовой линии [т. е. к значению сигнала, соответствующему точке А, с учетом поправки на дрейф базовой линии (8.5)].

10.5 Проводят вертикальную линию от впадины между пиком неароматических углеводородов и пиком МАН [точка В (t_b) на рисунке 4] до базовой линии (10.4). При наличии нескольких впадин выбирают ту впадину, которая находится ближе всех ко времени t_b (11.3).

10.6 Проводят вертикальную линию от впадины между пиком МАН и пиком DAH [точка С (t_c) на рисунке 4] до базовой линии (10.4). При наличии нескольких впадин выбирают ту впадину, которая находится ближе всех ко времени t_c (11.3).

10.7 Проводят вертикальную линию от впадины между пиком DAH и пиком Т+АН [точка D (t_d) на рисунке 4] до базовой линии (10.4). При наличии нескольких впадин выбирают ту впадину, которая находится ближе всех ко времени t_d (11.3). При отсутствии впадин выбирают время t_d.



1 – моноароматические углеводороды; 2 – диароматические углеводороды;
3 – три+-ароматические углеводороды

Рисунок 4 – Хроматограмма с идентифицированными пиками и отображением интегрирования

10.8 Интегрируют площадь, соответствующую МАН, от точки В до точки С.

10.9 Интегрируют площадь, соответствующую DAH, от точки С до точки D.

10.10 Интегрируют площадь, соответствующую Т+АН, от точки D до точки Е.

10.11 Если обработка хроматографических данных была выполнена автоматически, проверяют визуально правильность идентификации и интегрирования пиков.

11 Расчеты

11.1 Стандартные значения времени удерживания

По хроматограмме SCS1 (8.7) должны быть измерены следующие времена удерживания:
– время удерживания циклогексана t_1, с;
– время удерживания фенилдодекана t_2, с;
– время удерживания 1,2-диметилбензола t_3, с;
– время удерживания гексаметилбензола (t_4, с;
– время удерживания дибензотиофена t_6, с;
– время удерживания 9-метилантрацена t_7, с.

11.2 Разрешающая способность колонки

Рассчитывают разрешающую способность R по отношению к циклогексану и 1,2-диметилбензолу по формуле, приведенной ниже.

$$R = \frac{2(t_3 - t_1)}{1{,}699(y_1 + y_3)}, \quad (1)$$

где y_1 – ширина пика циклогексана на половине высоты, с;
y_3 – ширина пика 1,2-диметилбензола на половине высоты, с.

11.3 Временные отсечки

Определяют временные отсечки t_a, t_b, t_c, t_d и t_e, с, следующим образом:
t_a – точка на базовой линии перед неароматическим пиком;
$t_b = 0{,}5(t_1 + t_2)$;
$t_c = t_4$;
$t_d = t_6 + 0{,}4(t_7 - t_6)$;
t_e – точка на базовой линии после элюирования всех Т+АН.

11.4 Содержание отдельных групп ароматических углеводородов

Определение массовой доли C МАН, DAH и Т+АН выполняется автоматически системой обработки данных или рассчитывается по следующей формуле:

$$C = \frac{[(A \times S) + I] \times V}{M}, \quad (2)$$

где A – площадь пика МАН, DAH или Т+АН, содержащихся в пробе;
S – угол наклона калибровочной кривой для МАН, DAH или Т+АН (кривой зависимости концентрации в г/100 мл от площади пика);
I – отрезок, отсекаемый калибровочной кривой для МАН, DAH и Т+АН на оси ординат;
M – масса пробы, г (10.1);
V – объем раствора пробы, мл (10.1).

11.5 Содержание полициклических ароматических углеводородов и общее содержание ароматических углеводородов

Рассчитывают содержание полициклических ароматических углеводородов в пробе в виде массовой доли путем сложения диароматических и три+-ароматических углеводородов (т. е DAH и Т+АН) и общее содержание ароматических углеводородов в пробе в виде массовой доли путем сложения массовых долей отдельных групп ароматических углеводородов (т. е. МАН, DAH или Т+АН).

12 Выражение результатов

Результаты определения содержания МАН, DAH, Т+АН, POLY-AH и общего содержания ароматических углеводородов записывают в протокол испытания с точностью до 0,1 % (*m/m*).

13 Прецизионность метода

13.1 Общие положения

Показатели прецизионности, полученные в результате статистической обработки результатов межлабораторных испытаний в соответствии с [2], приведены в 13.2 и 13.3.

13.2 Повторяемость

Расхождение между двумя результатами испытания, полученными одним и тем же оператором при работе на одном и том же оборудовании при одинаковых условиях испытания на идентичном испытуемом продукте при нормальном и правильном выполнении метода, только в одном случае из двадцати может превысить значения, приведенные в таблице 2.

13.3 Воспроизводимость

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами испытаний, полученными разными операторами в разных лабораториях на идентичном испытуемом продукте при нормальном и правильном выполнении метода, только в одном случае из двадцати может превысить значения, приведенные в таблице 2.

Таблица 2 – Показатели прецизионности

Группа ароматических углеводородов	Диапазон, % (*m*/*m*)	Повторяемость	Воспроизводимость
Моноароматические углеводороды (MAH)	От 4 до 40	0,026(X + 14,7)	0,063(X + 17,3)
Диароматические углеводороды (DAH)	От 0 до 20	0,10(X + 2,6)	0,32(X + 1,8)
Три+-ароматические углеводороды (T+AH)	От 0 до 6	0,12(X + 0,6)	0,64(X + 0,3)
Полициклические ароматические углеводороды (POLY-AH)	От 0 до 26	0,13(X + 2,6)	0,29(X + 2,2)
Общее содержание ароматических углеводородов	От 4 до 65	0,036(X + 1,5)	0,116(X + 6,3)
Примечание – X – среднее значение двух независимых сопоставляемых результатов определений.			

14 Протокол испытания

Протокол испытаний должен содержать по меньшей мере следующую информацию:
a) тип и полную идентификацию испытуемого продукта;
b) ссылку на настоящий стандарт;
c) результат испытания (см. раздел 12);
d) отклонения от установленного метода;
e) дату испытания.

Приложение А
(справочное)

Выбор и использование колонки

Колонки длиной от 150 до 300 мм и внутренним диаметром от 4 до 5 мм показали удовлетворительные результаты. Для защиты аналитической колонки рекомендуется применять защитную колонку, например длиной 30 мм и внутренним диаметром 4,6 мм, наполненную окисью кремния с привитой аминогруппой. Однако применение такой колонки необязательно. Защитную колонку регулярно меняют.

Для имеющихся в продаже марок неподвижной фазы были отмечены колебания от партии к партии разрешающей способности и селективности в отношении ароматических углеводородов. Рекомендуется до приобретения проверять каждую колонку, чтобы удостовериться в том, что она отвечает минимальным требованиям настоящего стандарта в отношении разрешающей способности и селективности.

Новые колонки транспортируют в растворителе, отличном от подвижной фазы, используемой в настоящем стандарте. Поэтому рекомендуется кондиционировать колонку перед ее использованием для текущих анализов путем промывания подвижной фазой (гептаном). Кондиционирование проводят в течение не менее 2 ч при расходе гептана 1 $см^3$/мин, однако иногда необходимо более продолжительное время (до двух дней). В качестве альтернативы можно использовать меньший расход (например, 0,25 $см^3$/мин) в течение не менее 12 ч (например, в течение ночи).

Большая часть колонок, используемых для межлабораторных испытаний, оставалась стабильной длительное время; срок службы колонок может исчисляться двумя годами или более. Однако в работе колонки могут возникнуть небольшие изменения, которые в отсутствие надлежащих мер контроля могут оставаться незамеченными оператором. Лабораториям рекомендуется регулярно регистрировать давление в верхней части колонки и время удерживания эталонов, чтобы иметь возможность следить за работой колонки и системы накопления данных. Настоятельно рекомендуется принимать участие в межлабораторных испытаниях по определению надежности и регулярно использовать эталонные смеси углеводородов в качестве внутреннего стандарта или смеси, утвержденные для оценки методики анализа и колонки.

Колонки, отработавшие свой ресурс и не удовлетворяющие требованиям настоящего стандарта, могут быть регенерированы путем обратного промывания полярным растворителем (например, дихлорметаном при расходе 1 $см^3$/мин в течение 2 ч) с последующим повторным кондиционированием, как в случае новой колонки. Прежде чем удалить отработавшую колонку, рекомендуется тщательно проверить все составные элементы системы с целью выявления утечек, мертвых зон и (или) частичного забивания фильтров, наполнителя колонки, трубок, инжекционных игл, кранов, которые также могут вызвать ухудшение характеристик колонки.

Библиография

[1] EN 590:2004/AC 2005 Automotive fuels – Diesel - Requirements and test methods (Топливо для двигателей внутреннего сгорания. Топливо дизельное. Технические требования и методы испытаний)

[2] EN ISO 4259:1995 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)

Приложение Д.А
(справочное)

Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному европейскому стандарту

Таблица Д.А.1 – Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному европейскому стандарту, который является идентичным международному стандарту

Обозначение и наименование ссылочного европейского стандарта	Обозначение и наименование международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование государственного стандарта
EN ISO 3170:2004 Нефтепродукты жидкие. Ручной отбор проб	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 17.02.2011. Подписано в печать 30.03.2011. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 2,09 Уч.- изд. л. 1,12 Тираж 25 экз. Заказ 573

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