МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 33898— 2016

БЕНЗИНЫ АВТОМОБИЛЬНЫЕ

Определение содержания ароматических углеводородов методом газовой хроматографии

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2017

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы», Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 22 ноября 2016 г. № 93-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Грузия	GE	Грузстандарт
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 11 апреля 2017 г. № 265-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 33898—2016 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2018 г.

5 Настоящий стандарт идентичен стандарту ASTM D 5580-15 «Стандартный метод определения содержания бензола, толуола, этилбензола, *п/м-* и *о*-ксилола, C_9 и более тяжелых ароматических углеводородов, а также общего содержания ароматических углеводородов в товарном бензине газовой хроматографией» («Standard test method for determination of benzene, toluene, ethylbenzene, *p/m*-xylene, *o*-xylene, C_9 and heavier aromatics, and total aromatics in finished gasoline by gas chromatography», IDT).

Стандарт разработан подкомитетом ASTM D02.04.0L «Газохроматографические методы» Технического комитета ASTM D02 «Нефтепродукты и смазочные материалы».

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта ASTM для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5 (подраздел 3.6).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных стандартов ASTM соответствующие им межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2017

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 2
3 Термины и определения 3
4 Сущность метода 3
5 Назначение и применение 4
6 Аппаратура 4
7 Реактивы и материалы 6
8 Подготовка колонок 7
9 Отбор проб 7
10 Подготовка аппаратуры и установка рабочих условий 7
11 Калибровка 10
12 Кондиционирование колонки 14
13 Проведение испытаний 14
14 Вычисления и обработка результатов испытаний 16
15 Прецизионность и смещение 16
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных стандартов ASTM межгосударственным стандартам 20

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

БЕНЗИНЫ АВТОМОБИЛЬНЫЕ

Определение содержания ароматических углеводородов методом газовой хроматографии

Gasolines.
Determination of aromatic hydrocarbons content by gas chromatography method

Дата введения — 2018—07—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает определение содержания бензола, толуола, этилбензола, ксилолов, C_9 и более тяжелых ароматических углеводородов, а также общего содержания ароматических углеводородов в товарном автомобильном бензине методом газовой хроматографии.

1.2 В товарном бензине ароматические углеводороды отделяются от других углеводородов без наложения (перекрывания) пиков. Неароматические углеводороды, имеющие температуру кипения выше температуры кипения *н*-додекана, могут вызывать помехи при определении C_9 и более тяжелых ароматических углеводородов. Ароматические углеводороды C_8, *п*-ксилол и *м*-ксилол элюируют совместно, тогда как этилбензол и *о*-ксилол отделяются. C_9 и более тяжелые ароматические углеводороды определяют как одну группу.

1.3 Настоящий стандарт предусматривает определение ароматических углеводородов в следующих диапазонах: бензола — от 0,1 % об. до 5,0 % об., толуола — от 1 % об. до 15 % об., индивидуальных ароматических углеводородов C_8 — от 0,5 % об. до 10 % об. общего содержания C_9 и более тяжелых ароматических углеводородов — от 5 % об. до 30 % об. и общего содержания ароматических углеводородов — от 10 % об. до 80 % об.

1.4 Результаты записывают с точностью до 0,01 % по массе или по объему.

1.5 В настоящий стандарт включен раздел, устанавливающий относительное смещение результатов определения содержания бензола в топливах для двигателей с искровым зажиганием методом по настоящему стандарту и по ASTM D 3606 (установлен Агентством по охране окружающей среды США в качестве арбитражного метода), определенное в результате статистической оценки точности этих методов по ASTM D 6708, для определения возможности использования настоящего метода в качестве альтернативного методу по ASTM D 3606. Уравнение корреляции, установленное по ASTM D 6708, можно применять для топлив с содержанием бензола только от 0,00 % об. до 2,31 % об. при определении по настоящему методу и для содержания бензола от 0,00 % об. до 2,38 % об. по ASTM D 3606.

1.6 В настоящий стандарт включен раздел, устанавливающий на основе оценки точности по ASTM D 6708 относительное смещение между настоящим методом и методом по ASTM D 5769 для нормативных требований Агентства по охране окружающей среды США (EPA) по общему содержанию ароматических соединений в топливах для двигателей с искровым зажиганием, чтобы рассмотреть настоящий метод в качестве возможной альтернативы методу по ASTM D 5769. Уравнение корреляции по ASTM D 6708 применимо только для топлив с общим содержанием ароматических соединений от 5,4 % об. до 31,6 % об., измеренным по настоящему стандарту, и температурой перегонки 95 % об. пробы T_{95} от 149,1 °С до 196,6 °С (от 300,4 °F до 385,9 °F), измеренной по ASTM D 86.

В настоящий стандарт включен раздел, устанавливающий относительное смещение результатов определения общего содержания ароматических соединений в топливах для двигателей с искровым зажиганием методом по настоящему стандарту и по ASTM D 5769 (установлен Агентством по охране окружающей среды США в качестве арбитражного метода), определенное в результате статистической

Издание официальное

оценки точности этих методов по ASTM D 6708, для определения возможности использования настоящего метода в качестве альтернативного методу по ASTM D 5769.

1.6.1 Метод по ASTM D 5769 можно использовать при общем содержании ароматических соединений от 3,7 % об. до 29,4 % об., при этом 95 % об. пробы T_{95} перегоняется в пределах от 149,1 °С до 196,6 °С (от 300,4 °F до 385,9 °F), что определяется по ASTM D 86.

1.7 Многие обычные спирты и эфиры, которые добавляют в бензин для снижения выбросов окиси углерода и повышения октанового числа, не мешают анализу. Установлено, что эфиры, например метил-*трет*-бутиловый эфир (MTBE), этил-*трет*-бутиловый эфир (ETBE), метил-*трет*-амиловый эфир (TAME) и диизопропиловый эфир (DIPE), элюируют из предколонки совместно с неароматическими углеводородами. Другие оксигенаты, включая метанол и этанол, элюируют перед бензолом и ароматическими углеводородами. Также установлено, что 1-метилциклопентен элюирует из предколонки и не оказывает мешающего влияния на определение бензола.

1.8 Значения в единицах СИ считают стандартными.

1.8.1 **Пояснение** — Значения в скобках приведены только для информации.

1.9 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его использованием. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил по технике безопасности и охране здоровья, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

2.1 Стандарты ASTM[1)]

ASTM D 86, Test method for distillation of petroleum products and liquid fuels at atmospheric pressure (Метод перегонки нефтепродуктов и жидких топлив при атмосферном давлении)

ASTM D 1298, Test method for density, relative density, or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer method (Метод определения плотности, относительной плотности или плотности в градусах API сырой нефти и жидких нефтепродуктов ареометром)

ASTM D 3606, Test method for determination of benzene and toluene in finished motor and aviation gasoline by gas chromatography (Метод определения бензола и толуола в товарном автомобильном и авиационном бензине газовой хроматографией)

ASTM D 4052, Test method for density, relative density, and API gravity of liquids by digital density meter (Метод определения плотности, относительной плотности и плотности жидкостей в градусах API цифровым плотномером)

ASTM D 4057, Practice for manual sampling of petroleum and petroleum products (Практика ручного отбора проб нефти и нефтепродуктов)

ASTM D 4307, Practice for preparation of liquid blends for use as analytical standards (Практика подготовки жидких смесей для использования в качестве аналитических стандартов)

ASTM D 5769, Test method for determination of benzene, toluene, and total aromatics in finished gasolines by gas chromatography/mass spectrometry (Метод определения бензола, толуола и общего содержания ароматических соединений в товарных бензинах газовой хроматографией/масс-спектрометрией)

ASTM D 6708, Practice for statistical assessment and improvement of expected agreement between two test methods that purport to measure the same property of a material (Практика статистической оценки и улучшения ожидаемого совпадения между двумя методами испытаний, предназначенными для измерения одного и того же свойства материала)

ASTM E 355, Practice for gas chromatography terms and relationships (Практика по терминам и определениям в газовой хроматографии)

[1)] Уточнить ссылки на стандарты ASTM можно на сайте ASTM gost.e-ecolog.ru лужбе поддержки клиентов ASTM: gost.e-ecolog.ru информационном томе ежегодного сборника стандартов (Annual Book of ASTM Standards) следует обращаться к сводке стандартов ежегодного сборника стандартов на странице сайта.

3 Термины и определения

3.1 В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1.1 **ароматический углеводород** (aromatic): Любое органическое соединение, содержащее бензольное кольцо.

3.1.2 **соединитель малого объема** (low-volume connector): Специальная муфта для соединения двух трубок малого диаметра наружным диаметром не более 1,6 мм (0,06 дюйма), иногда называемая соединителем с нулевым мертвым объемом.

3.1.3 **трубка малого диаметра** (narrow bore tubing): Трубка, используемая для переноса компонентов до или после разделения; обычно внутренним диаметром не более 0,5 мм (0,02 дюйма).

3.1.4 **соотношение деления потока** (split ratio): В капиллярной газовой хроматографии отношение общего потока газа-носителя с пробой на входе по сравнению с потоком газа-носителя на выходе из капиллярной колонки, выражаемое формулой

$$\text{Соотношение деления потока} = (S + C)/C, \quad (1)$$

где S — линейная скорость потока на входе в делитель;

C — линейная скорость потока на выходе из колонки.

3.1.5 **1,2,3-три-2-цианоэтоксипропан (TCEP)** [1,2,3-tris-2cyanoethoxypropane (TCEP)]: Полярная жидкая фаза для газовой хроматографии.

3.1.6 **открытая капиллярная колонка со слоем неподвижной фазы на внутренних стенках (WCOT)** [wall-coated open tubular (WCOT)]: Тип капиллярной колонки, в которой тонкая пленка неподвижной фазы нанесена непосредственно на внутреннюю поверхность колонки.

4 Сущность метода

4.1 Используют двухколоночную хроматографическую систему, оборудованную краном-переключателем колонок и пламенно-ионизационным детектором. Воспроизводимый объем пробы, содержащей соответствующий внутренний стандарт, например 2-гексанон, вводят в предколонку, содержащую полярную жидкую фазу TCEP. Углеводороды C_9 и более легкие неароматические углеводороды удаляются в атмосферу по мере их элюирования из предколонки. Для контроля этого разделения можно использовать детектор по теплопроводности. Непосредственно перед элюированием бензола поток через предколонку TCEP переключается на обратную продувку и оставшаяся часть пробы направляется во вторую колонку, содержащую неполярную жидкую фазу WCOT. Бензол, толуол и внутренний стандарт элюируются в порядке возрастания их температур кипения и обнаруживаются пламенно-ионизационным детектором. Сразу после элюирования внутреннего стандарта поток через неполярную колонку WCOT переключается на обратную продувку и остаток пробы (C_8 и более тяжелые ароматические углеводороды, C_{10} и более тяжелые неароматические углеводороды) направляется из колонки в пламенно-ионизационный детектор.

4.2 Анализ повторяют, обеспечивая элюирование C_{12} и более легких неароматических углеводородов, бензола и толуола из полярной предколонки TCEP. Для контроля такого разделения можно использовать детектор по теплопроводности. Непосредственно перед элюированием этилбензола поток через предколонку TCEP переключается на обратную продувку и остальная часть ароматических соединений направляется в колонку WCOT. Внутренний стандарт и ароматические компоненты C_8 элюируются в порядке возрастания их температур кипения и детектируются пламенно-ионизационным детектором. Сразу после элюирования *о*-ксилола поток через неполярную колонку WCOT переключается на обратную продувку и C_9 и более тяжелые ароматические углеводороды направляются в пламенно-ионизационный детектор.

4.3 Площади пиков бензола, толуола и внутреннего стандарта (2-гексанон) измеряют и регистрируют в первом анализе. Площади пиков этилбензола, *п/м*- и *о*-ксилола, C_9 и более тяжелых ароматических углеводородов и внутреннего стандарта измеряют и регистрируют во втором анализе. Из колонки WCOT после обратной продувки во втором анализе элюируются только C_9 и более тяжелые ароматические углеводороды.

4.4 Для вычисления содержания присутствующих ароматических углеводородов по внутреннему стандарту используют отклик пламенно-ионизационного детектора, пропорциональный концентрации каждого компонента.

5 Назначение и применение

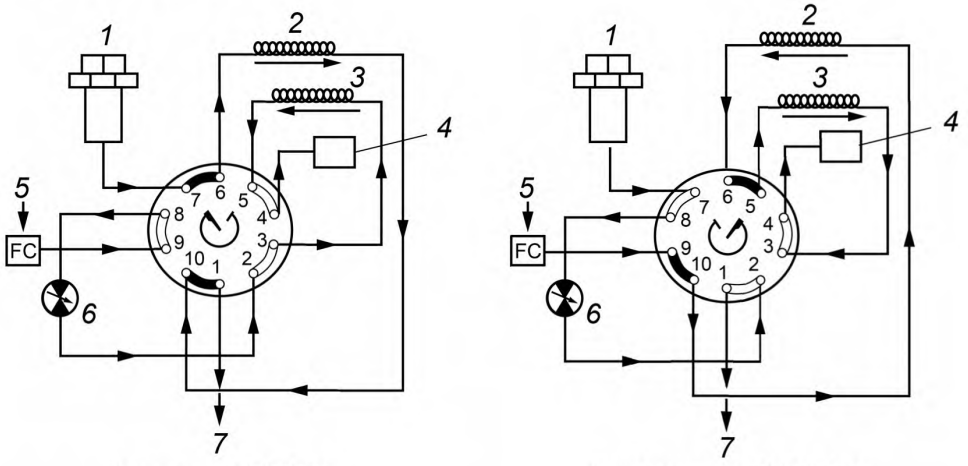
5.1 Для снижения разрушения озонового слоя (реактивности озона) и токсичности продуктов испарения автомобильных топлив и выхлопных газов с 1995 г. были установлены предельные значения содержания бензола и общего содержания ароматических углеводородов в товарном бензине. Для оценки качества бензина и его соответствия регламентам на топливо необходимы методы испытаний для определения содержания бензола и ароматических углеводородов в топливе.

5.2 Настоящий стандарт можно использовать для анализа бензинов, содержащих в качестве присадок оксигенаты (спирты и эфиры). Установлено, что обычные оксигенаты, присутствующие в товарном бензине, при испытании по настоящему стандарту не оказывают влияния на результаты определения содержания бензола и других ароматических углеводородов.

6 Аппаратура

6.1 Хроматографическая система

Специальные термины и определения приведены в ASTM E 355. Схема хроматографической системы приведена на рисунке 1.



1 — инжектор; *2* — предколонка TCEP; *3* — капиллярная колонка; *4* — детектор А [пламенно-ионизационный детектор (FID)]; *5* — контроллер вторичного потока; *6* — регулируемый ограничитель; *7* — выпуск или детектор В [детектор по теплопроводности (TCD)]

Рисунок 1 — Схема переключения крана при определении содержания ароматических углеводородов в бензине

6.1.1 Газовый хроматограф (GC)

Газохроматографическая система, обеспечивающая выполнение анализа при условиях, указанных в таблице 1, с системой переключения колонок и обратной продувкой, аналогичная системе на рисунке 1. Устройства регулировки скорости потока и давления газа-носителя должны обеспечивать точную регулировку при низком давлении на входе в колонку и низкой скорости потока.

Т а б л и ц а 1 — Типовые рабочие параметры хроматографа

Параметр	Условия
Температура	
Устройство ввода пробы делением потока	200 °С
Пламенно-ионизационный детектор [детектор А (FID)]	250 °С
Детектор по теплопроводности [детектор В (TCD)]	200 °С

Окончание таблицы 1

Параметр	Условия
Неполярная капиллярная WCOT-колонка	
Начальная температура	60 °С (6 мин)
Скорость программирования температуры	2 °С/мин
Конечная температура	115 °С (поддерживается до элюирования всех компонентов)
Полярная предколонка TCEP	
Температура остается постоянной до BACKFLUSH (время обратной продувки) Т1 или Т2 (не должна превышать максимальную рабочую температуру)	60 °С или равна температуре неполярной капиллярной колонки WCOT, если колонки TCEP/WCOT находятся в одной нагреваемой зоне
Кран	Не менее 115 °С или равна температуре неполярной колонки WCOT, если кран и колонка WCOT находятся в одной нагреваемой зоне
Потоки	
Газ-носитель	Гелий
Поток в предколонку TCEP (устройство для ввода проб с делением потока)	10 $см^3$/мин
Поток в капиллярную колонку WCOT (вспомогательный поток)	10 $см^3$/мин
Поток на входе в делитель	100 $см^3$/мин
Детекторные газы	По необходимости
Соотношение деления потока	11:1
Объем пробы	1 мкл

6.1.2 Система ввода пробы

Система, обеспечивающая ввод представительной пробы в газовый хроматограф. Можно использовать микрошприцы и автоматические шприцы-дозаторы.

6.1.3 Система ввода (с делением потока)

Для обеспечения фактического объема хроматографируемой пробы, необходимого для достижения оптимальной эффективности колонки и линейности детектора, используют ввод пробы с делением потока.

6.1.3.1 Некоторые газовые хроматографы оборудованы инжекторами для ввода пробы непосредственно в колонку и автосамплерами, которые могут обеспечить ввод проб объемом не более 1 мкл. Такие системы можно использовать при условии, что эффективность колонки и линейность детектора соответствуют системам с вводом пробы с делением потока.

6.1.4 Детектор

Для количественного определения компонентов, элюирующихся из колонки WCOT, применяют пламенно-ионизационный детектор (детектор А). Детектор А должен иметь достаточную чувствительность и стабильность для детектирования 0,01 % об. ароматического соединения.

6.1.4.1 На выходе предколонки TCEP рекомендуется устанавливать детектор по теплопроводности (детектор В). Такая схема облегчает определение времени обратной продувки BACKFLUSH и установки в исходное положение RESET крана (см. 10.5) и ее можно использовать для контроля разделения в полярной предколонке TCEP.

6.1.5 Кран переключения и обратной продувки

Кран переключения и обратной продувки, обеспечивающий выполнение функций в соответствии с разделом 10 (см. рисунок 1), следует устанавливать в термостатируемой нагреваемой зоне. Кран должен иметь малый внутренний объем и не ухудшать хроматографическое разделение.

6.1.5.1 Рекомендуется использовать 10-портовый кран с фитингами наружным диаметром 1,6 мм (0,06 дюйма). При использовании колонки внутренним диаметром не более 0,32 мм используют кран с фитингами наружным диаметром 0,8 мм (0,03 дюйма).

6.1.5.2 Некоторые газовые хроматографы оборудованы дополнительным термостатом, в который можно устанавливать кран. При такой конструкции кран может поддерживаться при более высокой температуре, чем полярная и неполярная колонки, для предотвращения конденсации пробы и размывания пика. При этом колонки устанавливают в основном термостате, температуру которого можно установить для оптимального разрешения ароматических углеводородов.

6.1.5.3 Для обеспечения воспроизводимости времени переключения рекомендуется использовать автоматическое устройство переключения крана.

6.2 Система сбора и обработки данных

6.2.1 Рекомендуется использовать любой интегратор или компьютер, обеспечивающие графическое и цифровое представление хроматографических данных в режиме реального времени. Площади пиков и времена удерживания можно определять с помощью компьютера или электронного интегрирования.

6.2.1.1 Устройство должно обеспечивать выполнение многоуровневых калибровок с использованием метода внутреннего стандарта, вычисление коэффициента корреляции r^2 и линейного уравнения наименьших квадратов для каждого набора калибровочных данных в соответствии с 11.4.

6.3 Хроматографические колонки (используют две колонки)

6.3.1 Полярная предколонка

Полярная предколонка, предназначенная для предварительного разделения ароматических и неароматических углеводородов в одном и том же интервале температур кипения. Можно использовать любую колонку, хроматографическая эффективность и селективность которой равноценны или лучше требований 6.3.1.1.

6.3.1.1 Микронасадочная колонка TCEP из нержавеющей стали длиной 560 мм (22 дюйма), наружным диаметром 1,6 мм (1/16 дюйма), внутренним диаметром 0,76 мм (0,030 дюйма), заполненная 0,14—0,15 г носителя, содержащего 20 % масс. TCEP на хромосорбе P(AW) зернистостью 80/100 меш. Такую колонку использовали в межлабораторных исследованиях при определении прецизионности и смещения, приведенных в разделе 15.

6.3.2 Неполярная (аналитическая) колонка

Можно использовать любую колонку, хроматографическая эффективность и чувствительность которой равны или лучше требований по 6.3.2.1.

6.3.2.1 WCOT-колонка с полиметилсилоксаном

Открытая капиллярная колонка из плавленого кварца длиной 30 м, внутренним диаметром 0,53 мм, с нанесенной на внутреннюю поверхность пленкой из поперечно сшитого полиметилсилоксана толщиной 5,0 мкм.

7 Реактивы и материалы

7.1 Газ-носитель

Газ-носитель должен соответствовать типу используемого детектора. Можно использовать гелий. Чистота используемого газа-носителя должна быть не менее 99,95 % мол. Для удаления следовых количеств кислорода может потребоваться дополнительная очистка (**Предупреждение** — Гелий — сжатый газ под высоким давлением).

7.2 Хлористый метилен

Для подготовки колонки используют хлористый метилен (дихлорметан) квалификации ч. д. а., не содержащий нелетучего остатка (**Предупреждение** — Вреден для здоровья при проглатывании и вдыхании при высоких концентрациях).

7.3 2,2,4-Триметилпентан (изооктан)

В качестве растворителя при подготовке калибровочной смеси используют 2,2,4-триметилпентан (изооктан) квалификации ч. д. а. (**Предупреждение** — Изооктан является легковоспламеняющимся и может быть вредным для здоровья или смертельным при проглатывании или вдыхании).

7.4 Стандартные образцы для калибровки и идентификации

Для калибровки и идентификации всех анализируемых компонентов следует использовать стандартные образцы и внутренние стандарты. Стандартные образцы используют для идентификации по времени удерживания, а также для калибровки и количественных измерений. Должна быть известна чис-

тота этих материалов, они не должны содержать других анализируемых компонентов (**Предупреждение** — Материалы являются легковоспламеняющимися и могут быть вредными для здоровья или смертельными при проглатывании или вдыхании).

8 Подготовка колонок

8.1 Заполнение колонок TCEP

8.1.1 Можно использовать любой метод заполнения, при котором колонка будет обеспечивать отделение ароматических углеводородов от неароматических компонентов в пробе бензина, температура кипения которых соответствует тому же интервалу температур. Можно использовать процедуру по 8.1.2.

8.1.2 Полностью растворяют 10 г TCEP в 100 $см^3$ хлористого метилена. Затем в раствор TCEP добавляют 40 г хромособра P(AW) зернистостью 80/100 меш. Быстро переносят полученную смесь в испарительную чашку в вытяжном шкафу, не счищая остатков насадки со стенок контейнера. Постоянно, но осторожно, перемешивают содержимое до полного испарения растворителя. Полученную насадку следует сразу использовать для заполнения колонки TCEP.

8.2 Микронасадочная колонка TCEP

8.2.1 Промывают метанолом прямую трубку из нержавеющей стали длиной 560 мм (22 дюйма), наружным диаметром 1,6 мм (1/16 дюйма), внутренним диаметром 0,76 мм (0,030 дюйма) и сушат сжатым азотом.

8.2.2 Вставляют в один конец трубки 6—12 нитей посеребренной проволоки, небольшое сито или фритту из нержавеющей стали. Медленно добавляют в колонку 0,14—0,15 г насадочного материала и осторожно вибрируют для перемещения насадки в колонку. Вставляют посеребренную проволоку, сито или фритту в другой конец трубки для предотвращения выпадения насадочного материала. Если для удерживания насадочного материала внутри колонки используют нити проволоки, то оставляют 6,0 мм (0,25 дюйма) свободного пространства в верхней части колонки.

8.3 WCOT-колонка с метилсилоксаном

Рекомендуется приобрести эту колонку у изготовителя капиллярной колонки (см. 6.3.2.1).

9 Отбор проб

9.1 Следует отбирать представительную пробу топлива. При отборе проб из резервуара или трубопроводов следуют рекомендациям ASTM D 4057 или равноценного документа.

9.2 Необходимо принять соответствующие меры для минимизации потерь легких углеводородов из пробы бензина. После получения пробы в лаборатории ее охлаждают в оригинальном контейнере до температуры от 0 °C до 5 °C (от 32 °F до 40 °F) до и после отбора аликвоты пробы.

9.3 При необходимости переносят охлажденную пробу в герметичный контейнер и хранят при температуре от 0 °C до 5 °C (от 32 °F до 40 °F) до ее анализа.

10 Подготовка аппаратуры и установка рабочих условий

10.1 Сборка

Подсоединяют колонки TCEP и WCOT к крану (см. рисунок 1) с использованием соединителей малого объема и трубок малого диаметра. Для предотвращения размывания пика необходимо минимизировать объем хроматографической системы, контактирующий с пробой.

10.2 Начальные рабочие условия

Устанавливают рабочие условия, примерно соответствующие условиям, приведенным в таблице 1, но не подключают детекторы. Перед выполнением дальнейших процедур необходимо проверить герметичность системы.

10.2.1 При использовании разных полярных и неполярных колонок или капиллярных WCOT-колонок меньшего внутреннего диаметра и/или с разной толщиной пленки неподвижной фазы может потребоваться установление других значений оптимальных потоков и температур.

10.2.2 Условия, приведенные в таблице 1, применяют для колонок, указанных в 6.3. При использовании WCOT-колонки с другой толщиной пленки неподвижной фазы условия, выбранные для анализа,

должны обеспечивать достаточное разделение толуола и внутреннего стандарта (первый анализ) и этилбензола и ксилола (второй анализ).

10.3 Установка скорости потока газа-носителя

10.3.1 Подсоединяют устройство измерения потока к выходу предколонки (или детектору В) с краном, который должен быть установлен в положение RESET (прямой поток), и регулируют давление в капиллярном устройстве для ввода пробы (см. рисунок 1) для обеспечения скорости потока приблизительно 10 $см^3$/мин (от 17 до 20 psi). Можно применять расходомеры с мыльной пленкой. Это отображает поток через полярную предколонку.

Примечание 1 — Слово «приблизительно» означает получение по возможности близких значений скорости потоков в колонке перед началом дальнейшей оптимизации системы.

10.3.2 Подключают устройство измерения потока к входу устройства ввода пробы с делением потока и регулируют поток из делителя с помощью контроллера для обеспечения потока приблизительно 100 $см^3$/мин. Повторно проверяют скорость потока, установленную в 10.3.1, и при необходимости регулируют. Соотношение деления потока должно быть примерно 11:1 (см. примечание 1).

10.3.3 Переключают кран в положение BACKFLUSH и регулируют переменный дроссель, чтобы на выходе из предколонки получить поток, установленный в 10.3.1. Это необходимо для сведения к минимуму изменения потока при переключении крана.

10.3.4 Переключают кран в положение RESET и регулируют контроллер вспомогательного потока для обеспечения скорости потока примерно 10 $см^3$/мин на детектор А (FID) (см. примечание 1).

10.4 Подготовка детектора

В зависимости от типа используемого прибора регулируют потоки водорода, воздуха и вспомогательного газа в пламенно-ионизационном детекторе и поджигают пламя. Если детектор теплопроводности (детектор В) используется для контроля выходящего потока в положении крана RESET, устанавливают заданный поток и включают детектор.

10.5 Значения времени переключения крана в положение BACKFLUSH и в положение RESET

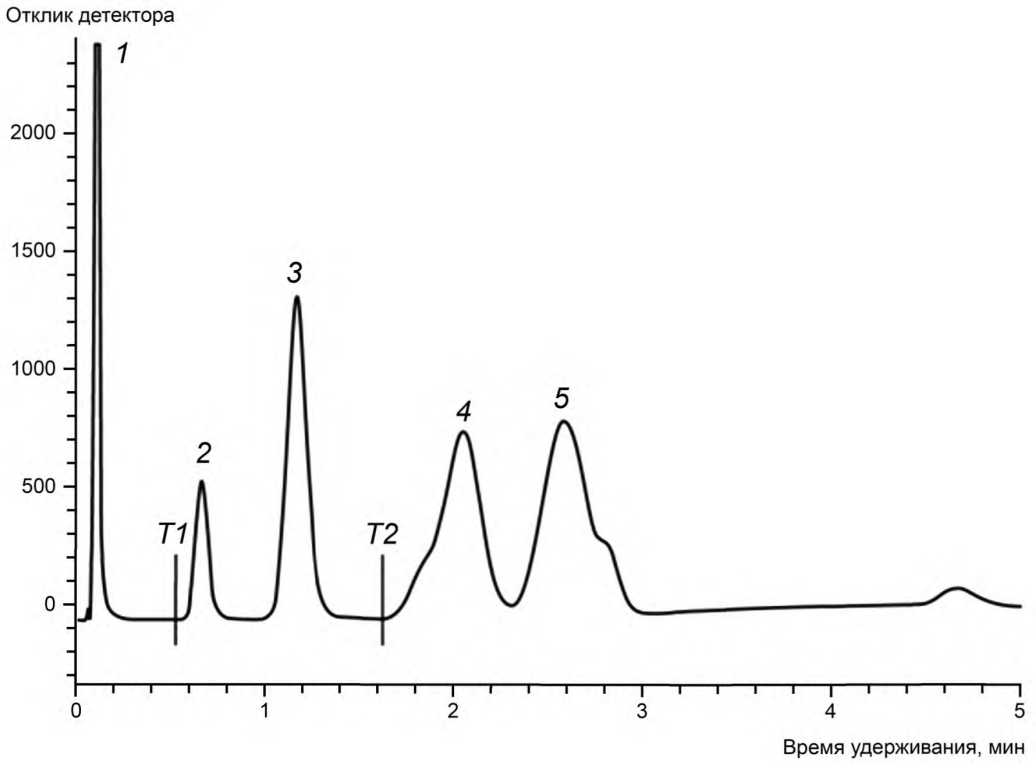
10.5.1 Значения времени BACKFLUSH и RESET, определяемые по 10.5.1.1—10.5.1.3, в зависимости от системы колонки изменяются незначительно. Для точного воспроизведения времени обратной продувки время запуска интегратора или компьютерной системы и таймера крана должно быть синхронизировано с вводом пробы. Эта процедура предполагает установку детектора по теплопроводности на выпускной линии предколонки в качестве детектора В (см. 6.1.4.1). При отсутствии детектора соответствующие значения времени для крана обратной продувки Т1 и Т2 должны быть определены экспериментально. Если значения времени обратной продувки Т1 и Т2 установлены неверно (слишком позднее переключение), возможно, что часть бензола и этилбензола будет удалена.

10.5.1.1 Устанавливают кран в положение RESET (прямой поток) и вводят 1,0 мкл смеси, содержащей примерно по 5 % бензола, этилбензола, *о*-ксилола и 2-гексанона в изооктане. Эту смесь используют для установления времени переключения крана, поэтому точная концентрация не требуется. Для этого испытания можно использовать калибровочную смесь. Определяют время удерживания в секундах, при котором бензол и этилбензол начинают элюироваться при измерении детектором В. Вычитают 6 с из каждого полученного значения и задают эти значения времени для обратной продувки Т1 и Т2 соответственно. Верным значением времени для Т1 и Т2 является время непосредственно перед элюированием бензола и этилбензола из предколонки ТСЕР.

Примечание 2 — На рисунке 2 приведен пример хроматограммы, показывающей элюирование калибровочной смеси из полярной предколонки с использованием процедуры по 10.5.1.1. Значения времени для обратной продувки Т1 и Т2 показаны на хроматограмме. Значения времени для обратной продувки Т1 и Т2 должны быть оптимизированы для каждой хроматографической системы.

10.5.1.2 Повторно вводят калибровочную смесь и переключают кран в положение BACKFLUSH при достижении значения времени Т1. Когда пик внутреннего стандарта (2-гексанон) возвращается к нулевой линии, переключают кран в положение RESET (прямой поток). Обозначают это время — Т3.

10.5.1.3 Повторно вводят калибровочную смесь и переключают кран в положение BACKFLUSH при достижении значения времени Т2. Когда пик *о*-ксилола возвращается к нулевой линии, переключают кран в положение RESET (прямой поток). Обозначают это время — Т4.



Детектор В (детектор по теплопроводности)

1 — изооктан; *2* — бензол; *3* — толуол; *4* — ароматические компоненты C_8; *5* — 2-гексанон

Рисунок 2 — Определение значений времени обратной продувки предколонки Т1 и Т2

10.6 Проверка селективности полярной предколонки

10.6.1 Селективность полярной предколонки является критическим фактором для точности определения C_9 и более тяжелых ароматических углеводородов без перекрывания с неароматическими углеводородами. Селективность следует проверять таким образом, чтобы в течение второго анализа при правильно установленном значении времени обратной продувки Т2 все C_{12} и более легкие неароматические углеводороды выходили из полярной предколонки, а более тяжелые ароматические углеводороды удерживались. Для проверки работы предколонки можно использовать следующую процедуру.

10.6.1.1 Готовят смесь, содержащую примерно 1,5 % *н*-додекана в 2,2,4-триметилпентане (изооктане). В качестве представителя высококипящих неароматических углеводородов в бензине используют *н*-додекан. Вводят 1,0 мкл смеси в условиях по 10.2—10.5 и переключают кран при достижении времени Т2 (BACKFLUSH) и времени Т4 (RESET). Регистрируют сигналы пламенно-ионизационного детектора (детектор А) и детектора по теплопроводности (детектор В). Убеждаются, что *н*-додекан полностью элюируется из полярной предколонки перед достижением значения времени Т2 и переключением крана в положение BACKFLUSH. При регистрации детектором по теплопроводности (детектор В) пик *н*-додекана должен вернуться к нулевой линии перед достижением значения времени Т2 (BACKFLUSH). Если этого не произошло, то часть *н*-додекана обратным потоком переносится в неполярную колонку WCOT и детектируется пламенно-ионизационным детектором после достижения времени Т4 и установки крана в положение RESET. Если на выпускной линии не установлен детектор по теплопроводности, то хроматограмму, полученную пламенно-ионизационным детектором, можно использовать для проверки полноты удаления *н*-додекана. На хроматограмме не должно быть значительного отклика от *н*-додекана после достижения времени установки крана в положение Т4 (RESET).

10.6.1.2 Если *н*-додекан из полярной предколонки удаляется не полностью и измеряется детектором по теплопроводности или пламенно-ионизационным детектором, повторно проверяют параметры прибора и значение времени для обратной продувки (10.5) или заменяют полярную предколонку. Если кран установлен в отдельной термостатируемой зоне, можно использовать более высокую температуру для предотвращения поглощения небольшого количества *н*-додекана на роторе или поверхностях переходных трубок.

11 Калибровка

11.1 Подготовка калибровочных образцов

Готовят многокомпонентные калибровочные стандартные образцы из бензола, толуола, этилбензола, *о*-ксилола и 1,2,4-триметилбензола в соответствующих концентрациях по массе в соответствии с ASTM D 4307. *о*-Ксилол является представителем трех ксилолов, а 1,2,4-триметилбензол — C_9 и более тяжелых ароматических соединений. Используют не менее пяти калибровочных растворов для каждого ароматического компонента, чтобы его концентрация находилась в пределах калибровочного диапазона. Для удобства можно дозировать фиксированный объем калибровочных компонентов и вычислять массу каждого компонента. Например, можно использовать калибровочные растворы с концентрацией: для бензола — 0,1 % об.; 0,5 % об.; 1,0 % об.; 2,0 % об. и 5,0 % об.; для толуола — 1,0 % об.; 2,5 % об.; 5,0 % об.; 10,0 % об. и 15,0 % об.; для этилбензола, *о*-ксилола и 1,2,4-триметилбензола — 0,5 % об.; 1,0 % об.; 2,5 % об.; 5,0 % об. и 10,0 % об. Значения относительной плотности, приведенные в таблице 2, можно использовать в качестве руководства для определения массы ароматических компонентов, при необходимости дозирования для получения заданных концентраций в процентах по объему.

Таблица 2 — Значения относительной плотности для пересчета массы в объем

Наименование компонента	Относительная плотность (15,56/15,56 °C)[A)]
Бензол	0,8845
Толуол	0,8719
Этилбензол	0,8717
п/*м*-Ксилол	0,8679
о-Ксилол	0,8848
1,2,4-Триметилбензол	0,8806
C_9+ ароматические углеводороды	0,8764
2-Гексанон	0,8162

[A)] Использованы значения плотности, приведенные в литературном источнике «Физические константы углеводородов C_1—C_{10}», STP 109A, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959. Значение плотности смешанного ксилола (*п*/*м*-ксилол) приведено для соотношения *п*-ксилола к *м*-ксилолу 1:3; плотность ароматических углеводородов C_9 плюс — среднеарифметическое значение относительной плотности 30 ароматических углеводородов C_9 —C_{10}.

11.2 Перед подготовкой стандартных образцов определяют чистоту ароматических углеводородов с помощью капиллярной газовой хроматографии и вносят поправки на обнаруженные примеси. По возможности используют стандартные растворы чистотой не менее 99,9 %.

11.3 Готовят стандартные образцы путем переноса фиксированного объема ароматического компонента с помощью пипеток, капельниц или шприцев в мерные колбы вместимостью 100 см^3 или виалы с септой (виалы с крышками, оснащенными септой) вместимостью 100 см^3, как приведено ниже. Закрывают крышкой и регистрируют массу мерной колбы или виалы с точностью до 0,1 мг. Снимают крышку и осторожно добавляют ароматические компоненты в колбу или виалу, начиная с менее летучего вещества (1,2,4-триметилбензола). Закрывают колбу крышкой и записывают массу W_i добавленного ароматического компонента с точностью до 0,1 мг. Повторяют процедуру добавления и взвешивания для каждого ароматического компонента. Объем всех добавленных ароматических компонентов не должен превышать 50 % вместимости колбы или виалы. Аналогично добавляют 10 см^3 внутреннего стандарта

2-гексанона и регистрируют его массу W_s с точностью до 0,1 мг. Разбавляют каждый стандартный образец до метки 2,2,4-триметилпентаном (изооктаном), не содержащим ароматических углеводородов. Хранят закрытые калибровочные стандартные образцы в холодильнике при температуре от 0 °С до 5 °С (от 32 °F до 40 °F).

11.4 Процедура калибровки

Сначала в положении клапана RESET два раза хроматографируют каждую калибровочную смесь (11.1) с использованием процедуры синхронизации (переключения крана) по 10.5. В первом анализе используют время Т1 (BACKFLUSH) и Т3 (RESET) для переключения крана. Для второго анализа используют время Т2 (BACKFLUSH) и Т4 (RESET) для переключения крана.

Примечание 3 — Первый анализ используют для калибровки газового хроматографа для бензола и толуола. Второй анализ используют для калибровки этилбензола и трех ксилолов (используют калибровочную кривую *о*-ксилола для калибровки трех ксилолов) и C_9 и более тяжелых ароматических углеводородов (используют 1,2,4-триметилбензол).

11.4.1 Проверка линейности

Анализируют калибровочные стандартные образцы в соответствии с процедурой по 11.4. При первом анализе измеряют площади пиков бензола, толуола и внутреннего стандарта. При втором анализе измеряют площади пиков внутреннего стандарта, этилбензола, *о*-ксилола и 1,2,4-триметилбензола. Определяют коэффициент отклика детектора rsp_i и коэффициент отношения масс amt_i для каждого компонента в каждом стандартном образце по формулам (2) и (3):

$$rsp_i = A_i / A_s, \tag{2}$$

где A_i — площадь пика ароматического компонента;

A_s — площадь пика внутреннего стандарта.

$$amt_i = W_s / W_i, \tag{3}$$

где W_s — масса внутреннего стандарта;

W_i — масса ароматического компонента.

11.4.1.1 Строят калибровочную кривую для каждого ароматического компонента, откладывая по оси *y* коэффициенты отклика детектора rsp_i в зависимости от коэффициента отношения масс amt_i по оси *x*. На рисунке 3 приведен пример такой кривой.

11.4.1.2 Вычисляют значение коэффициента корреляции r^2 для каждого ароматического компонента калибровки по формуле (4). Значение r^2 должно быть не менее 0,990. При несоответствии вышеуказанного критерия для r^2 повторно выполняют калибровку или проверяют параметры прибора и оборудования по формулам:

$$r^2 = \frac{(\sum xy)^2}{(\sum x^2)\cdot(\sum y^2)}, \tag{4}$$

где $x = X_i - \bar{x}$; (5)

$y = Y_i - \bar{y}$; (6)

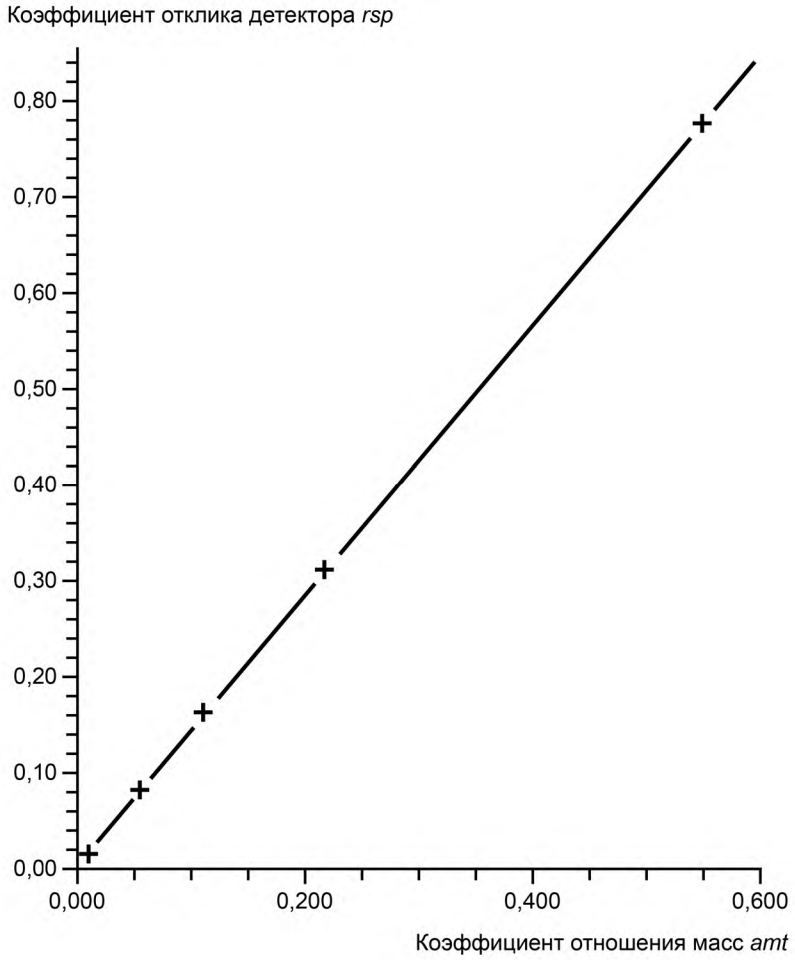
X_i — значение коэффициента отношения масс amt_i;

$\bar{x}$ — среднеарифметическое значение коэффициента отношения масс amt_i;

Y_i — соответствующее значение коэффициента отклика детектора rsp_i;

$\bar{y}$ — среднеарифметическое значение коэффициента отклика детектора rsp_i.

11.4.1.3 В таблице 3 приведен пример вычисления r^2 для идеального набора данных.



$rsp = 1{,}41amt + 0{,}00181$; $r^2 = 1{,}000$

Рисунок 3 — Типовая калибровочная кривая для бензола

Таблица 3 — Пример набора данных для вычисления $r^{2A)}$

X_i	Y_i	$x = X_i - \bar{x}$	$y = Y_i - \bar{y}$	xy	x^2	y^2
1,0	0,5	–2,0	1,0	2,0	4,0	1,00
2,0	1,0	–1,0	–0,5	0,5	1,0	0,25
3,0	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00
4,0	2,0	1,0	0,5	0,5	1,0	0,25
5,0	2,5	2,0	1,0	2,0	4,0	1,00

A) $\bar{x} = 3$;
$\bar{y} = 1{,}5$;
$(\sum xy)^2 = 25{,}0$;
$\sum x^2 = 10{,}0$;
$\sum y^2 = 2{,}5$;

$$r^2 = \frac{(\sum xy)^2}{(\sum x^2)\cdot(\sum y^2)};$$

$$r^2 = \frac{25{,}0}{(10{,}0)\cdot(2{,}5)} = 1{,}0.$$

11.4.2 Получение параметров линейной зависимости методом наименьших квадратов

Для каждого *i*-го ароматического компонента по набору калибровочных данных с помощью метода наименьших квадратов получают уравнение линейной зависимости в виде

$$rsp_i = m_i\,(amt_i) + b_i, \tag{7}$$

где rsp_i — коэффициент отклика детектора для *i*-го ароматического компонента (ось *y*);

m_i — тангенс угла наклона прямой для *i*-го ароматического компонента;

amt_i — коэффициент отношения масс для *i*-го ароматического компонента (ось *x*);

b_i — точка пересечения прямой с осью *y*.

11.4.2.1 Значения m_i и b_i вычисляют по формулам:

$$m_i = \sum xy / \sum x^2; \tag{8}$$

$$b_i = \bar{y} - m_i \bar{x}. \tag{9}$$

11.4.2.2 Для примера данных, приведенных в таблице 3, получают

$$m_i = 5/10 = 0{,}5; \tag{10}$$

$$b_i = 1{,}5 - (0{,}5)(3) = 0. \tag{11}$$

11.4.2.3 Уравнение наименьших квадратов (7) для приведенного примера данных по таблице 3 имеет вид

$$rsp_i = 0{,}5amt_i + 0. \tag{12}$$

Примечание 4 — Обычно значение b_i не равно нулю и может быть положительным или отрицательным. На рисунке 3 приведен пример калибровочной кривой, полученной методом наименьших квадратов для бензола, и вычисленного линейного уравнения (7).

11.4.3 Определение точки пересечения с осью *y*

При оптимальной калибровке абсолютное значение точки пересечения с осью y b_i должно быть минимальным. При этом A_i стремится к нулю, если w_i менее 0,1 % масс. На практике это означает, что содержание ароматического компонента w_i (% масс.) с нулевой площадью пика должно быть близким к нулю. Формула для определения содержания *i*-го ароматического компонента в процентах по массе w_i преобразуется в формулу (13). Точку пересечения с осью *y* можно вычислить, используя формулу (13)

$$w_i = (b_i/m_i)(W_s/W_g)100\ \%, \tag{13}$$

где w_i — содержание *i*-го ароматического компонента, % масс.;

W_s — масса добавленного внутреннего стандарта, г;

W_g — масса образца бензина, г.

Примечание 5 — Поскольку на практике значения W_s и W_g для разных проб изменяются незначительно, используют среднеарифметическое значение, как приведено ниже.

Для бензола содержание w_i должно быть не более 0,02 % масс. Для других ароматических углеводородов содержание w_i также должно быть не более 0,2 % масс. Если любое значение w_i (% масс.) превышает предельное значение, то повторно выполняют процедуру калибровки для *i*-го ароматического компонента или проверяют параметры прибора и оборудования.

Ниже приведен пример вычисления точки пересечения с осью y (b_i) с использованием данных рисунка 3 для *i*-го ароматического компонента (бензол), для которого значения $b_i = 0{,}0018$ и $m_i = 1{,}41$. Типовая проба (см. 13.1) может содержать примерно $W_s = 0{,}8$ г (1,0 мл) внутреннего стандарта и $W_g = 6{,}75$ г (9,0 см^3) образца бензина. Подставляя эти значения в формулу (13), получают

$$w_i = (0{,}0018/1{,}41)(0{,}8/6{,}75)100\ \%, \tag{14}$$

$$w_i = 0{,}01\ \%\ \text{масс.}$$

Поскольку w_i менее 0,02 % масс., то для бензола точка пересечения калибровочной кривой с осью *y* (b_i) имеет допустимое значение. Аналогично определяют значение w_i для всех других ароматических компонентов.

12 Кондиционирование колонки

12.1 Колонки TCEP и WCOT перед использованием следует кондиционировать в течение непродолжительного времени. Подсоединяют колонки к крану (см. рисунок 1 и 10.1) в термостате хроматографа. Регулируют поток газа-носителя по 10.3 и устанавливают кран в положение RESET. Через несколько минут повышают температуру термостата до 120 °С и выдерживают 20 мин. Охлаждают колонки до температуры ниже 60 °С перед отключением потока газа-носителя.

13 Проведение испытаний

13.1 Подготовка образца

Переносят 1 $см^3$ внутреннего стандарта W_s мерной пипеткой во взвешенную и закрываемую крышкой мерную колбу или виалу вместимостью 10 $см^3$. Записывают массу добавленного внутреннего стандарта с точностью до 0,1 мг. Повторно взвешивают закрываемую крышкой колбу или виалу. Помещают в мерную колбу или виалу 9 $см^3$ охлажденной пробы, закрывают крышкой и записывают массу W_g добавленной пробы. Тщательно перемешивают содержимое. При использовании автосамплера переносят аликвоту раствора в стеклянную виалу для газовой хроматографии. Герметично закрывают газохроматографическую виалу крышкой с тетрафторэтиленовым покрытием. Если пробу анализируют не сразу, ее хранят при температуре от 0 °С до 5 °С (от 32 °F до 40 °F).

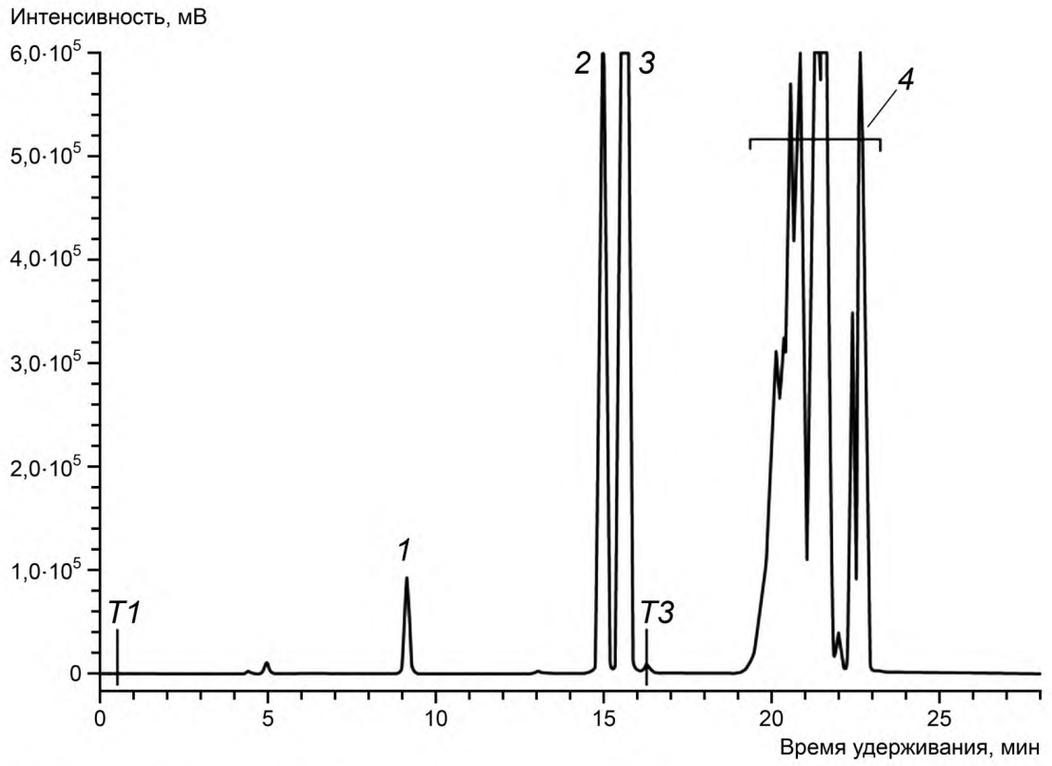
13.2 Хроматографический анализ

Вводят аликвоту пробы, содержащей внутренний стандарт, в газовый хроматограф с использованием такого же метода и объема пробы, который использовали при анализе калибровочных образцов. Установлено, что наиболее оптимальным является объем ввода 1 $см^3$ с соотношением деления потока 11:1. Хроматографируют пробу два раза с использованием процедуры переключения крана в соответствии с 10.5. Используют значения времени Т1 и Т3 при первом анализе для переключения крана в положение BACKFLUSH и RESET. Для второго анализа используют значения времени Т2 и Т4.

13.3 Интерпретация хроматограммы

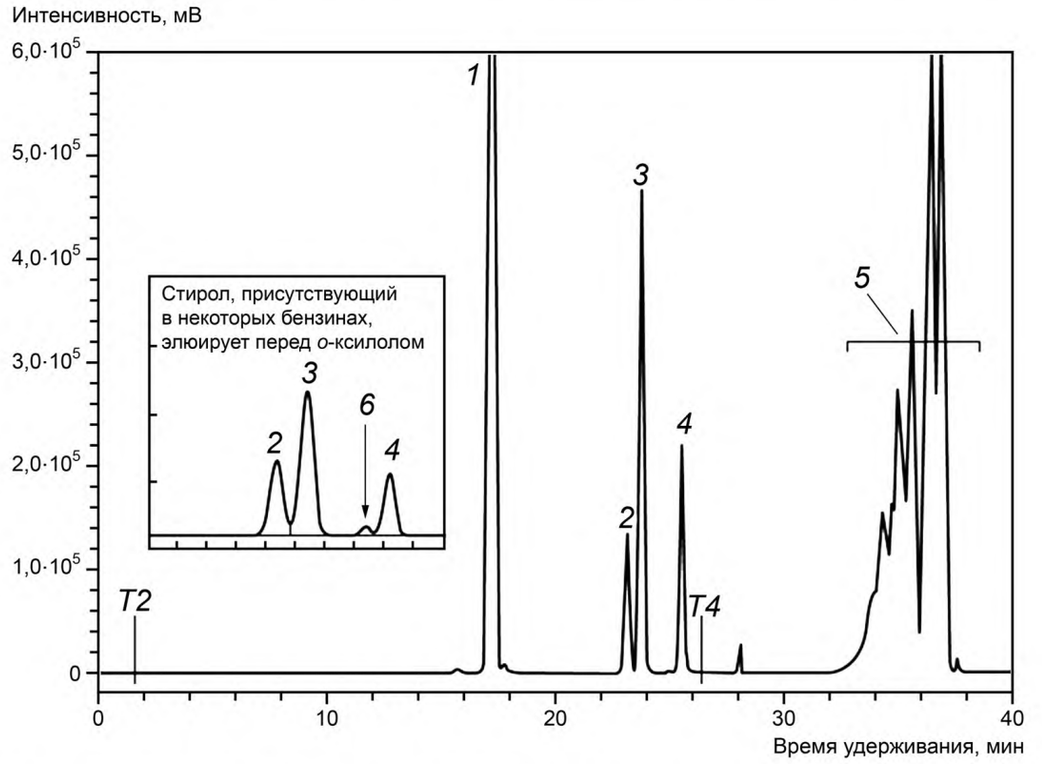
Для идентификации индивидуальных ароматических углеводородов сравнивают значения времен удерживания компонентов пробы со значениями, полученными при анализе калибровочных образцов. По результатам первого анализа идентифицируют бензол, толуол и внутренний стандарт. По результатам второго анализа идентифицируют внутренний стандарт, этилбензол, *п*/*м*-ксилол, *о*-ксилол, C_9 и более тяжелые ароматические углеводороды. Хроматограммы пробы приведены на рисунках 4 и 5.

Примечание 6 — Бензины, содержащие стирол, имеют на хроматограмме дополнительный пик. Стирол элюируется перед *о*-ксилолом. Оба пика разрешены частично, но не до нулевой линии. При необходимости количественного определения стирола используют калибровку по *о*-ксилолу. Для идентификации *п*/*м*-ксилолов может потребоваться добавление в калибровочный стандарт *п*-ксилола и *м*-ксилола.



1 — бензол; *2* — толуол; *3* — 2-гексанон (внутренний стандарт); *4* — пик обратной продувки (ароматические компоненты C_{8+} и C_{9+} неароматические углеводороды)

Рисунок 4 — Ароматические компоненты в бензине, первый анализ



1 — 2-гексанон (внутренний стандарт); *2* — этилбензол; *3* — *п*/*м*-ксилол; *4* — *о*-ксилол; *5* — C_{9+} ароматические углеводороды; *6* — стирол

Рисунок 5 — Ароматические компоненты в бензине, второй анализ

14 Вычисления и обработка результатов испытаний

14.1 Содержание ароматических компонентов в процентах по массе

После идентификации пиков измеряют площади пиков бензола, толуола и внутреннего стандарта по результатам первого анализа и площади пиков внутреннего стандарта, этилбензола, *п/м*-ксилола, *о*-ксилола, C_9 и более тяжелых ароматических углеводородов из второго анализа. С использованием угла наклона и точки пересечения калибровочной кривой, полученной методом наименьших квадратов с осью *y* по 11.4.2, вычисляют массу каждого ароматического компонента W_i в образцах бензина с использованием коэффициента отклика детектора rsp_i по значениям площадей ароматического компонента и внутреннего стандарта по формуле

$$W_i = \left[\left(\frac{A_i}{A_s} - b_i\right)/m_i\right] w_s, \quad (15)$$

где A_i — площадь пика *i*-го ароматического компонента;

A_s — площадь пика внутреннего стандарта;

w_s — масса добавленного внутреннего стандарта, г.

14.1.1 Содержание каждого компонента w_i, % масс., вычисляют по формуле

$$w_i = \frac{W_i(100)}{W_g}, \quad (16)$$

где W_g — масса образца бензина, г.

14.1.2 Записывают результаты определения содержания ароматических углеводородов w_i — бензола, толуола, этилбензола, *п/м*-ксилола, *о*-ксилола, C_9 и более тяжелых ароматических соединений с точностью до 0,01 % масс.

14.1.3 Общее содержание ароматических углеводородов в процентах по массе получают суммированием результатов определения содержаний w_i (% масс.) всех индивидуальных ароматических компонентов *i*.

14.2 Содержание ароматических компонентов в процентах по объему

Содержание каждого *i*-го ароматического компонента v_i, % об., вычисляют по формуле

$$v_i = w_i\left(\frac{D_f}{D_i}\right), \quad (17)$$

где D_f — относительная плотность анализируемого топлива, определенная по ASTM D 1298 или ASTM D 4052;

D_i — значения относительной плотности при температуре 15,56 °C (60 °F) индивидуальных ароматических компонентов (см. таблицу 2).

14.2.1 Записывают содержание ароматических компонентов v_i — бензола, толуола, этилбензола, *п/м*-ксилола, *о*-ксилола, C_9 и более тяжелых ароматических компонентов с точностью до 0,01 % об.

14.2.2 Вычисляют общее содержание ароматических компонентов в процентах по объему, суммируя содержание всех индивидуальных ароматических компонентов v_i (% об.).

15 Прецизионность и смещение[2)]

15.1 Прецизионность

Прецизионность настоящего метода была установлена с помощью статистической обработки результатов межлабораторных исследований[2)].

15.1.1 Повторяемость

Расхождение результатов последовательных испытаний, полученных одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных рабочих условиях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода, может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати (см. таблицы 4 и 6).

[2)] Подтверждающие данные можно получить в ASTM International Headquarters при запросе исследовательского отчета RR:D02-1329.

Таблица 4 — Повторяемость определения содержания ароматических компонентов в бензине

Наименование компонента	Диапазон, % масс.	Повторяемость X, % масс.
Бензол	0,14—1,79	$0,0265(X^{0,65})$
Толуол	2,11—10,08	$0,0301(X^{0,5})$
Этилбензол	0,57—2,65	0,029
п/*м*-Ксилол	2,06—9,59	0,071
о-Ксилол	0,77—3,92	$0,0296(X^{0,5})$
C_{9+} ароматические углеводороды	8,32—25,05	$0,0145(X + 5,157)$
Общее содержание ароматических углеводородов	16,34—49,07	$0,0899(X^{0,5})$

15.1.2 Воспроизводимость

Расхождение двух единичных и независимых результатов испытаний, полученных разными операторами в разных лабораториях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени, может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати (см. таблицы 5 и 6).

Таблица 5 — Воспроизводимость определения содержания ароматических углеводородов в бензине

Компонент	Диапазон, % масс.	Воспроизводимость X, % масс.
Бензол	0,14—1,79	$0,1229(X^{0,65})$
Толуол	2,11—10,08	$0,0926(X^{0,5})$
Этилбензол	0,57—2,65	0,163
п/*м*-Ксилол	2,06—9,59	0,452
о-Ксилол	0,77—3,92	$0,1168(X^{0,5})$
C_{9+} ароматические углеводороды	8,32—25,05	$0,070(X + 5,157)$
Общее содержание ароматических углеводородов	16,34—49,07	$0,2851(X^{0,5})$

Таблица 6 — Прецизионность определения содержания бензола и общего содержания ароматических углеводородов в процентах по объему[A)]

Компонент	Диапазон, % об.	Повторяемость	Воспроизводимость
Бензол	0,11—1,50	$0,0259(X^{0,64})$	$0,1087(X^{0,64})$
Общее содержание ароматических углеводородов	14—43	$0,0825(X^{0,5})$	$0,2619(X^{0,5})$
[A)] Прецизионность установлена для проб с постоянной плотностью, предоставленных участникам круговых испытаний, для преобразования процентов по массе в проценты по объему.			

15.1.3 Смещение

Смещение не может быть определено, т. к. отсутствует принятый стандартный образец, подходящий для определения смещения процедуры по настоящему методу.

15.2 Относительное смещение

Оценку относительного смещения настоящего метода и метода по ASTM D 3606 при определении содержания бензола в топливе для двигателей с искровым зажиганием проводили с использованием результатов программы межлабораторных перекрестных испытаний комитета ASTM D02. Оценку проводили в соответствии с ASTM D 6708; ее результат был положительным. Оценка была основана на результатах определения содержания бензола в топливах для двигателей с искровым зажиганием, поставляемых в период с января 2006 г. по октябрь 2014 г. по программе «Реформулированный бензин»,

и в топливах, реализуемых в период с марта 2004 г. по октябрь 2014 г. по программе «Автомобильный бензин» лабораториями, участвующими в программе квалификационных испытаний ASTM (программы перекрестных испытаний). Результаты представлены в исследовательском отчете RR:D02-1815[3)].

Примечание 7 — Арбитражным методом определения содержания бензола в топливах для двигателей с искровым зажиганием Агентством по охране окружающей среды (EPA) США установлен метод по ASTM D 3606. С 1 января 2016 г. действует допущение о возможности использования других методов испытаний, если компетентной организацией, например ASTM, официально установлена корреляция с указанным методом. Документальное подтверждение относительного смещения предназначено для соответствия требованиям EPA и позволяет использовать результаты определения содержания бензола по настоящему стандарту, скорректированные на смещение результатов в указанных диапазонах концентраций вместо проведения испытаний по ASTM D 3606.

15.2.1 Согласованность результатов испытаний по настоящему методу и по ASTM D 3606 может быть улучшена с помощью уравнения корреляции (18) (см. исследовательский отчет RR:D02-1815[3)]). Данное уравнение следует использовать при представлении доказательств соответствия топливной программе EPA. Четко выраженное смещение, зависящее от вида проб, в соответствии с ASTM D 6708 отсутствует.

15.2.2 Уравнение корреляции

Предполагаемое значение содержания бензола в топливе по ASTM D 3606, округленное в соответствии с ASTM D 3606, вычисляют по формуле

$$\text{Предполагаемое значение по ASTM D 3606} = \text{Скорректированное на смещение значение по настоящему методу} = C_{D5580} - 0{,}003, \quad (18)$$

где C_{D5580} — значение содержания бензола, определенное по настоящему стандарту, до округления, % об.

15.2.2.1 Уравнение корреляции можно использовать только для топлив с содержанием бензола от 0,00 % об. до 2,31 % об. при определении по настоящему стандарту.

15.2.2.2 Уравнение корреляции можно использовать для топлив с содержанием бензола от 0,00 % об. до 2,38 % об. при испытании по ASTM D 3606.

Примечание 8 — Диапазон содержания бензола, использованный для оценки по ASTM D 6708, является частью диапазона, охватываемого методом по ASTM D 3606.

Примечание 9 — Уравнение корреляции было получено с использованием разных образцов топлив из программ межлабораторных перекрестных испытаний ASTM; однако для подтверждения применимости рекомендуется проверить данное уравнение на образцах, представляющих интерес.

15.3 Относительное смещение

Оценку относительного смещения метода по настоящему стандарту и метода по ASTM D 5769 при определении общего содержания ароматических соединений в топливе для двигателей с искровым зажиганием проводили с использованием результатов программы межлабораторных перекрестных испытаний комитета ASTM D02. Оценку проводили в соответствии с требованиями ASTM D 6708; ее результат был положительным. Оценка была основана на результатах измерений, полученных лабораториями, участвующими в программе межлабораторных сравнительных испытаний комитета ASTM, при определении общего содержания ароматических соединений в топливах для двигателей с искровым зажиганием, поставляемых в период с февраля 2007 г. по октябрь 2014 г. Результаты представлены в исследовательском отчете RR:D02-1814[4)].

Примечание 10 — Агентство по охране окружающей среды (EPA) США устанавливает определение общего содержания ароматических соединений в топливах для двигателей с искровым зажиганием методом по ASTM D 5769. С 1 января 2016 г. действует допущение о возможности использования других методов испытаний, если компетентной организацией, например ASTM, официально установлена корреляция с указанным методом. Документальное подтверждение относительного смещения предназначено для соответствия требованиям EPA и позволяет использовать результаты определения общего содержания ароматических соединений по настоящему стандарту, скорректированные на смещение результатов в указанных диапазонах концентраций вместо проведения испытаний по ASTM D 5769.

[3)] Подтверждающие данные можно получить в ASTM International Headquarters при запросе исследовательского отчета RR:D02-1815.

[4)] Подтверждающие данные можно получить в ASTM International Headquarters при запросе исследовательского отчета RR:D02-1814.

15.3.1 Согласованность результатов испытаний по настоящему методу и по ASTM D 5769 может быть улучшена с помощью уравнения корреляции [(19) или (20)] (см. исследовательский отчет RR:D02-1814[4]). Данное уравнение следует использовать при представлении доказательств соответствия топливной программе EPA. Для некоторых образцов наблюдалось специфичное смещение, установленное в соответствии с ASTM D 6708, после применения поправки на смещение. Примеры материалов и диапазона характеристик приведены ниже.

15.3.2 Уравнение корреляции

Предполагаемое значение общего содержания ароматических соединений по ASTM D 5769 при значении температуры, соответствующей перегонке 95 % об. пробы T_{95}, °C, вычисляют по формулам:

$$\begin{gathered}\text{Предполагаемое значение по ASTM D 5769} = \\ = \text{Скорректированное на смещение значение по настоящему методу} = \\ = C_{D5580} - [0{,}0867\ (T_{95} - 153{,}5)]\end{gathered} \quad (19)$$

или при значении температуры, соответствующей перегонке 95 % об. пробы T_{95}, °F,

$$\begin{gathered}\text{Предполагаемое значение по ASTM D 5769} = \\ = \text{Скорректированное на смещение значение по настоящему методу} = \\ = C_{D5580} - [0{,}0482\ (T_{95} - 307{,}9)],\end{gathered} \quad (20)$$

где предполагаемое значение по ASTM D 5769 — предполагаемое значение общего содержания ароматических соединений при определении по ASTM D 5769, % об.;

C_{D5580} — значение общего содержания ароматических соединений, определенное по настоящему стандарту, % об.;

T_{95} — значение температуры, при которой было отогнано 95 % образца при испытании в соответствии с методом по ASTM D 86, °C (°F).

15.3.2.1 Уравнение корреляции можно использовать только для топлив с общим содержанием ароматических соединений от 5,4 % об. до 31,6 % об., определенным по настоящему стандарту, и значением температуры T_{95} от 149,1 °C до 196,6 °C (300,4 °F до 385,9 °F).

15.3.2.2 Уравнение корреляции можно использовать для топлив с общим содержанием ароматических соединений от 3,7 % об. до 29,4 % об., определенным по ASTM D 5769, и значением температуры T_{95} от 149,1 °C до 196,6 °C (300,4 °F до 385,9 °F).

Примечание 11 — Диапазон общего содержания ароматических соединений, использованный для оценки по ASTM D 6708, является частью диапазона, определяемого по ASTM D 5769.

Примечание 12 — Уравнение корреляции было получено с использованием разных образцов топлив из программ межлабораторных перекрестных испытаний ASTM; для подтверждения возможности его применения рекомендуется проверить уравнение на представляющих интерес образцах.

[4] Подтверждающие данные можно получить в ASTM International Headquarters при запросе исследовательского отчета RR:D02-1814.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных стандартов ASTM межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного стандарта ASTM	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
ASTM D 86	—	*
ASTM D 1298	IDT	ГОСТ 33364—2015 «Нефть и нефтепродукты. Определение плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром»
ASTM D 3606	IDT	ГОСТ 33901—2016 «Бензины автомобильные и авиационные. Определение бензола и толуола методом газовой хроматографии»
ASTM D 4052	—	*
ASTM D 4057	NEQ	ГОСТ 31873—2012 «Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб»
ASTM D 4307	—	*
ASTM D 5769	—	*
ASTM D 6708	—	*
ASTM E 355	—	*

* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык данного стандарта.

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:
- IDT — идентичные стандарты;
- NEQ — неэквивалентные стандарты.

УДК 665.733.5:543.635.62:543.544.32:006.354 МКС 75.160.20 IDT

Ключевые слова: автомобильные бензины, определение содержания ароматических углеводородов, метод газовой хроматографии

БЗ 7—2016/7

Редактор *А.А. Бражников*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Е.Д. Дульнева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 11.04.2017. Подписано в печать 23.04.2017. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,52. Тираж 31 экз. Зак. 692.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru