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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 32507— 2013

БЕНЗИНЫ АВТОМОБИЛЬНЫЕ И ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ СМЕСИ

Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 14 ноября 2013 г. № 44)

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
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к стандарту ASTM D 5134–98 (2008) Standard test method for detailed analysis of petroleum naphthas through n-nonane by capillary gas chromatography (Стандартный метод детального анализа нафты до *н*-нонана капиллярной газовой хроматографией) путем изменения его структуры и включения дополнительных разделов.

Сравнение структуры настоящего стандарта со структурой стандарта ASTM приведено в дополнительном приложении Б.

Дополнительные разделы 16 – 21, фразы, слова выделены курсивом.

Настоящий стандарт разработан на основе ГОСТ Р 52714–2007 «Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии».

Стандарт ASTM разработан комитетом ASTM D02 «Нефтепродукты и смазочные материалы» и находится под контролем подкомитета D02.04.0L по газохроматографическим методам.

Перевод с английского языка (en).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования стандарта ASTM для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5–2001 (подраздел 3.6).

Официальные экземпляры стандарта ASTM, на основе которого подготовлен настоящий межгосударственный стандарт, имеются в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

Степень соответствия – модифицированная (MOD)

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 ноября 2013 г. № 717-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32507–2013 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2015 г.

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, уведомления и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2014

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

Введение

Несмотря на модернизацию приборов для капиллярной газовой хроматографии, сохраняется трудность стандартизации метода испытания такой сложной смеси как нафта, используемой для производства автомобильного бензина. Большой выбор приборов с различными параметрами для анализа прямогонных бензинов зачастую приводит к использованию неидентичных методов капиллярной газовой хроматографии, при которых незначительные расхождения в полярности колонки или температуре термостата колонки могут изменить степень разделения и порядок элюирования. Чтобы обеспечить постоянный порядок элюирования углеводородов и их разделение, а также воспроизводимое время удерживания, в методах настоящего стандарта установлены жесткие требования к колонке, температуре и расходам газов. Для успешного применения настоящего метода испытания важно строгое соблюдение всех приведенных условий.

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

БЕНЗИНЫ АВТОМОБИЛЬНЫЕ И ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ СМЕСИ

Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии

Motor gasolines and liquid hydrocarbon mixtures. Determination of individual and group hydrocarbon composition by capillary gas chromatography

Дата введения—2015—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает два метода: метод А – определение индивидуального состава нафты до *н*-нонана и метод *Б – определение индивидуального и группового компонентного состава автомобильных бензинов с содержанием атомов углерода до* C_{13+} капиллярной газовой хроматографией.

1.1.1 Метод А распространяется на жидкие углеводородные смеси, включая бензин прямой перегонки, продукты риформинга и алкилирования (далее – нафта), не содержащие олефиновые углеводороды (менее 2 % об. олефинов), и предназначен для определения индивидуального состава углеводородов (до C_9 включительно), приведенных в таблице 1, методом капиллярной газовой хроматографии. Содержание олефиновых углеводородов можно определить по стандарту [1]. При этом 98 % углеводородной смеси должно выкипать при температуре не выше 250 °С по стандарту [2].

Метод предназначен для определения углеводородных компонентов, присутствующих в смеси в концентрации не менее 0,05 % по массе. Углеводородные компоненты, элюирующиеся после *н*-нонана, температура кипения которого 150,8 °С, определяют как одну группу.

1.1.2 Метод Б распространяется на автомобильные бензины и бензины, используемые при компаундировании в качестве компонентов смешения (бензины прямой перегонки, риформинга, алкилирования, гидрокрекинга и гидроочистки, каталитического и термического крекинга), и предназначен для определения индивидуальных углеводородов (до C_{13} *включительно) и групп н-парафиновых, изопарафиновых, ароматических, нафтеновых, олефиновых углеводородов (ПИАНО) и оксигенатов методом высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии в диапазоне от 1,0 % до 45,0 % масс.*

Метод позволяет определять индивидуальные углеводороды при концентрации не менее 0,05 % масс. Углеводородные компоненты, элюирующиеся после C_{13+}*, определяют как одну группу.*

Применение низкотемпературного термостатирования позволяет осуществлять определение компонентов автомобильных бензинов, включая оксигенаты.

Время проведения одного испытания составляют примерно 2 ч.

1.2 Значения в единицах системы СИ считают стандартными.

1.3 Применение настоящего стандарта связано с использованием в процессе испытания опасных материалов, операций и оборудования. В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил по технике безопасности и охране труда, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием. Конкретные предупреждения приведены в разделе 7.

Издание официальное

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.0.004–90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 2517–2012 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб

Примечание – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Сущность методов

3.1 Сущность методов *А и Б* заключается в хроматографическом разделении бензина и жидких углеводородных смесей на капиллярной колонке с неполярной неподвижной фазой с последующей регистрацией углеводородов пламенно-ионизационным детектором и автоматизированной обработкой полученной информации с помощью программного обеспечения.

Представительный образец бензина и жидких углеводородных смесей вводят в газовый хроматограф, оснащенный кварцевой капиллярной колонкой с метилсилоксаном в качестве неподвижной фазы.

Под действием газа-носителя – гелия образец проходит через колонку, в которой происходит разделение его компонентов. Компоненты регистрируются пламенно-ионизационным детектором при их элюировании из колонки. Сигнал детектора обрабатывается системой электронного сбора данных или интегрирующим компьютером.

Каждый получаемый пик идентифицируют по индексу удерживания сравнением с данными таблицы 1 или визуально сравнением со стандартными хроматограммами (рисунки 1–3).

Таблица 1 – Типичные характеристики удерживания компонентов нафты

Компонент	Время удерживания, мин	Исправленное время удерживания, мин	Индекс удерживания Ковача при 35 °С	Линейный индекс удерживания
Метан	3,57	0,00	100,0	–
Этан	3,65	0,08	200,0	–
Пропан	3,84	0,27	300,0	–
Изобутан	4,14	0,57	367,3	–
н-Бутан	4,39	0,82	400,0	–
2,2-Диметилпропан	4,53	0,96	415,5	–
Изопентан	5,33	1,76	475,0	–
н-Пентан	5,84	2,27	500,0	–
2,2-Диметилбутан	6,81	3,24	536,2	–
Циклопентан	7,83	4,26	564,1	–
2,3-Диметилбутан	7,89	4,32	565,5	–
2-Метилпентан	8,06	4,49	569,5	–
3-Метилпентан	8,72	5,15	583,4	–
н-Гексан	9,63	6,06	600,0	–
2,2-Диметилпентан	11,22	7,65	624,2	–
Метилциклопентан	11,39	7,82	626,5	–
2,4-Диметилпентан	11,68	8,11	630,3	–
2,2,3-Триметилбутан	12,09	8,52	635,4	–
Бензол	13,29	9,72	649,1	–
3,3-Диметилпентан	13,84	10,27	654,8	–
Циклогексан	14,19	10,62	658,3	–
2-Метилгексан	15,20	11,63	667,8	–
2,3-Диметилпентан	15,35	11,78	669,1	–

Продолжение таблицы 1

Компонент	Время удерживания, мин	Исправленное время удерживания, мин	Индекс удерживания Ковача при 35 °С	Линейный индекс удерживания
1,1-Диметилциклопентан	15,61	12,04	671,4	–
цис-1,3-Диметилциклопентан	16,88	13,31	681,8	–
транс-1,3-Диметилциклопентан	17,22	13,65	684,4	–
3-Этилпентан	17,44	13,87	686,1	–
транс-1,2-Диметилциклопентан	17,57	14,00	687,0	–
2,2,4-Триметилпентан	17,80	14,23	688,7	–
н-Гептан	19,43	15,86	700,0	–
Метил циклогексан + цис-1,2-диметилциклопентан	22,53	18,96	718,6[A)]	–
1,1,3-Триметилциклопентан + 2,2-диметилгексан	23,05	19,48	721,4[A)]	–
Этилциклопентан	24,59	21,02	729,3[A]	–
2,5-Диметилгексан + 2,2,3-триметилпентан	25,12	21,55	731,9[A)]	–
2,4-Диметилгексан	25,47	21,90	733,5[A)]	–
1,транс-2,цис-4-Триметилцикло-пентан	26,43	22,86	738,0[A)]	–
3,3-Диметилгексан	26,79	23,22	739,6[A)]	–
1,транс-2,цис-3-Триметилцикло-пентан	28,01	24,44	744,9[A)]	–
2,3,4-Триметилпентан	28,70	25,13	747,8[A)]	–
Толуол + 2,3,3-триметилпентан	29,49	25,92	751,1[A)]	730,2[B)]
1,1,2-Триметилциклопентан	31,21	27,64	–	741,7[B)]
2,3-Диметилгексан	31,49	27,92	–	743,6[B)]
2-Метил-3-Этилпентан	31,69	28,12	–	744,9[A)]
2-Метилгептан	33,06	29,49	–	751,4[B)]
4-Метилгептан + 3-метил-3-этил-пентан	33,34	29,77	–	756,0[B)]
3,4-Диметилгексан	33,49	29,92	–	757,0[B)]
1,цис-2,транс-4-Триметил-циклопентан + 1,цис-2,цис-4-три-метилциклопентан	33,73	30,16	–	758,6[B)]
цис-1,3-Диметилциклогексан	34,45	30,88	–	763,4[B]
3-Метилгептан + 1,цис-2,транс-3-триметилциклопентан	34,64	31,07	–	764,7[B)]
3-Этилгексан + транс-1,4-диметил-циклогексан	34,83	31,26	–	766,0[B)]
1,1-Диметилциклогексан	35,81	32,24	–	772,5[B)]
2,2,5-Триметилгексан + транс-1,3-этилметилциклопентан	36,75	33,18	–	778,8[B)]
цис-1,3-Этилметилциклопентан	37,14	33,57	–	781,4[B)]
транс-1,2-Этилметилциклопентан	37,39	33,82	–	783,1[B)]
2,2,4-Триметилгексан + 1,1-этил-метилциклопентан	37,68	34,11	–	785,1[B)]
транс-1,2-Диметилциклогексан	38,14	34,57	–	788,1[B)]
1,цис-2,цис-3Триметилциклопентан	39,21	35,64	–	795,3[B)]
транс-1,3-Диметилциклогексан + цис-1,4-диметилциклогексан	39,54	35,97	–	797,5
н-Октан	39,91	36,34	–	800,0
Изопропилциклопентан + 2,4,4-три-метилгексан	40,76	37,19	–	805,7
Неидентифицированный C_9-нафтен	40,88	37,31	–	806,5
Неидентифицированный C_8-нафтен	41,52	37,95	–	810,8
Неидентифицированный C_9-нафтен	41,88	38,31	–	813,2
цис-1,2-Этилметилциклопентан + 2,3,5-триметилгексан	42,55	38,98	–	817,7
2,2-Диметилгептан	43,20	39,63	–	822,0
цис-1,2-Диметилциклогексан	43,43	39,86	–	823,6
2,2,3-Триметилгексан+9N	43,76	40,19	–	825,8
2,4-Диметилгептан	43,88	40,31	–	826,6
4,4-Диметилгептан+9N	44,09	40,52	–	828,0
Этилциклогексан + *н*-пропилцикло-пентан	44,36	40,79	–	829,8

Окончание таблицы 1

Компонент	Время удерживания, мин	Исправленное время удерживания, мин	Индекс удерживания Ковача при 35 °С	Линейный индекс удерживания
2-Метил-4-этилгексан	44,74	41,17	–	832,4
2,6-Диметилгептан+9N	44,95	41,38	–	833,8
1,1,3-Триметилциклогексан	45,21	41,64	–	835,5
Неидентифицированный C_9-нафтен	45,56	41,99	–	837,8
2,5-Диметилгептан+9P	45,92	42,35	–	840,3
3,5-Диметилгептан + 3,3-диметил-гептан + N	46,09	42,52	–	841,4
Неидентифицированный C_9-нафтен	46,31	42,74	–	842,9
Неидентифицированный C_9-нафтен	46,55	42,98	–	844,5
Этилбензол	47,15	43,58	–	848,5
Неидентифицированный C_9-нафтен	47,37	43,80	–	850,0
Неидентифицированный нафтен + 2,3,4-триметилгексан	47,53	43,96	–	851,0
Неидентифицированные нафтены	47,78	44,21	–	852,7
Неидентифицированные нафтен + парафин	48,13	44,56	–	855,1
м-Ксилол	48,49	44,92	–	857,5
п-Ксилол	48,63	45,06	–	858,4
2,3-Диметилгептан	48,93	45,36	–	860,4
3,4-Диметилгептан[C)]+ N	49,10	45,53	–	861,6
3,4-Диметилгептан[C)]	49,29	45,72	–	862,8
Неидентифицированный нафтен	49,41	45,84	–	863,6
4-Этилгептан+N	49,65	46,08	–	865,2
4-Метилоктан	50,10	46,53	–	868,3
2-Метилоктан	50,26	46,69	–	869,3
Неидентифицированный нафтен	50,41	46,84	–	870,3
Неидентифицированный нафтен	50,73	47,16	–	872,5
3-Этилгептан+N	50,96	47,39	–	874,0
3-Метилоктан	51,15	47,58	–	875,3
Неидентифицированный нафтен	51,35	47,78	–	876,6
о-Ксилол + 1,1,2-триметилцикло-гексан	51,54	47,97	–	877,9
Неидентифицированный нафтен + 2,4,6-триметилгептан	51,74	48,17	–	879,2
Неидентифицированный нафтен	52,12	48,55	–	881,8
Неидентифицированный парафин	52,24	48,67	–	882,6
Неидентифицированные нафтены	52,56	48,99	–	884,7
Неидентифицированный нафтен	52,85	49,28	–	886,7
Неидентифицированный нафтен + парафин	53,06	49,49	–	888,1
Неидентифицированный нафтен	53,26	49,69	–	889,4
Неидентифицированный нафтен	53,46	49,89	–	890,8
Компонент	Время удерживания, мин	Исправленное время удерживания, мин	Индекс удерживания Ковача при 35 °С	Линейный индекс удерживания
Неидентифицированный нафтен	54,40	50,83	–	897,1
н-Нонан	54,84	51,27	–	900,0
Неидентифицированный нафтен	54,98	51,41	–	900,9

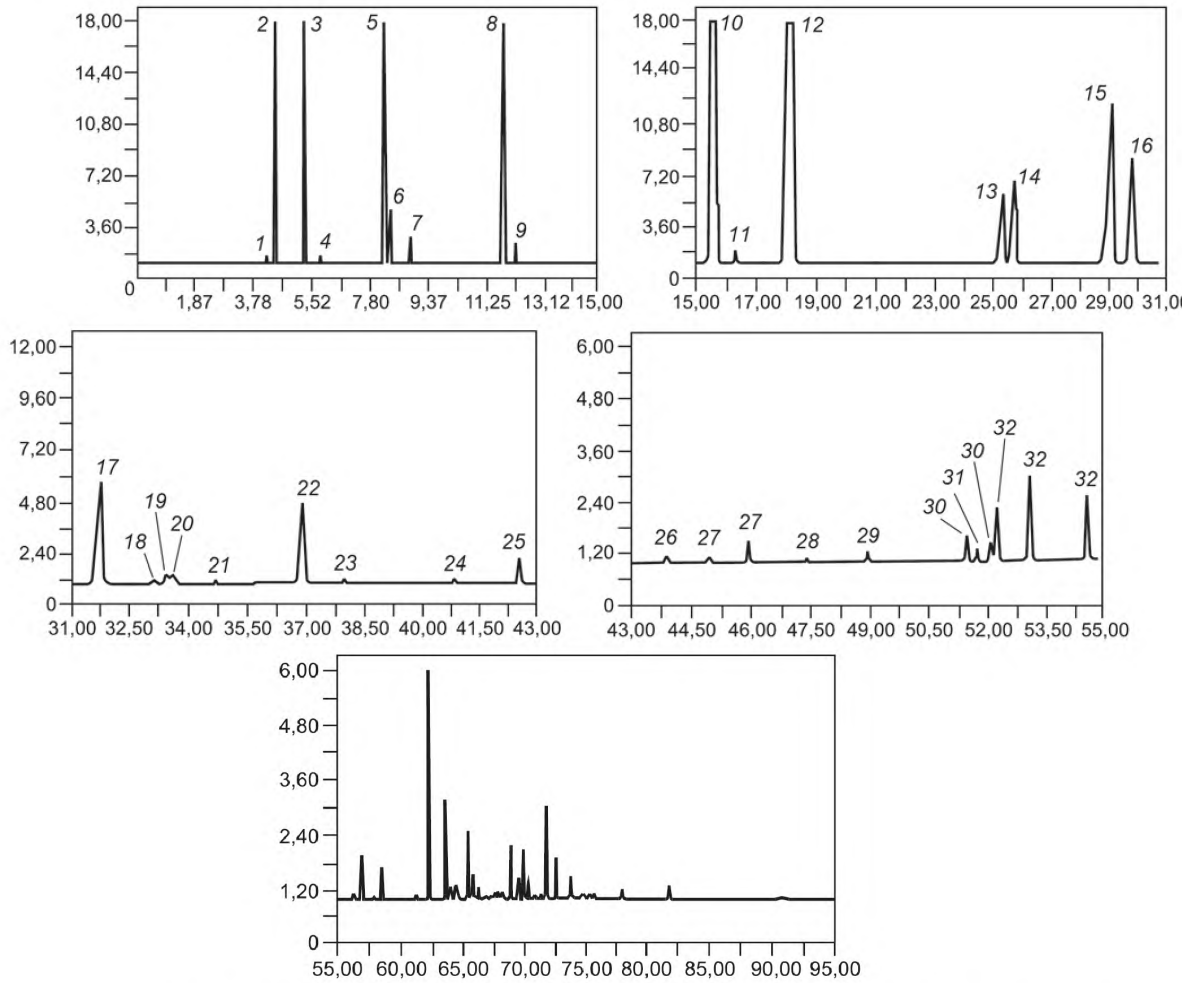
[A)] Экстраполировано для *н*-C_7 (см. А1.1.3).
[B)] Экстраполировано для *н*-C_9 (см. А1.2.3).
[C)] Стереоизомеры.

Примечание − Сокращения N и P относятся к неидентифицированным нафтенам и парафинам соответственно.

Для метода Б идентификацию пиков компонентов (углеводородов и оксигенатов) проводят с использованием соответствующего компьютерного программного обеспечения.

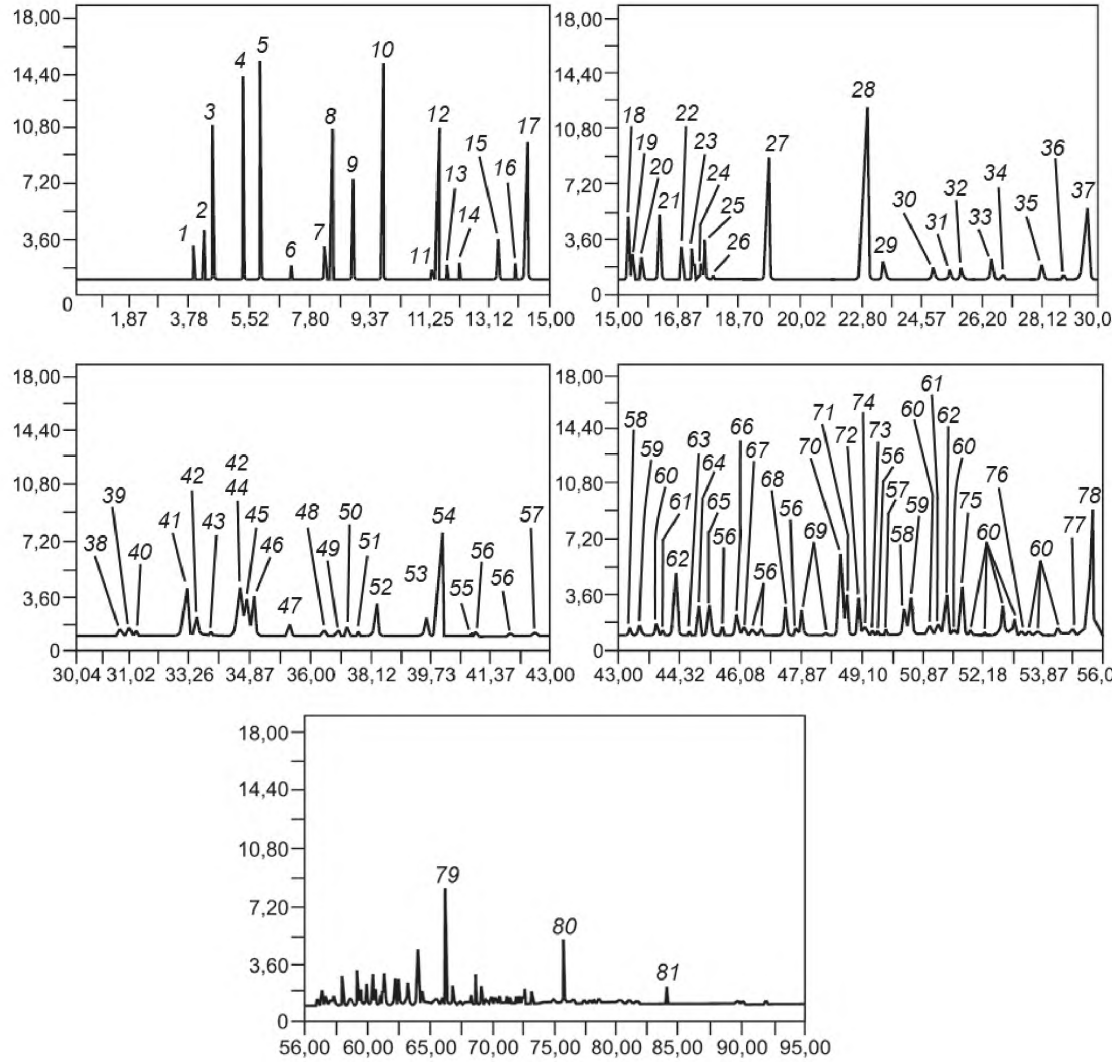
Индексы удерживания в таблице 1 были получены по результатам анализа эталонных соединений или эталонных образцов методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии (GC/MS) в идентичных условиях, или обоих одновременно.

3.2 Массовую концентрацию каждого углеводородного компонента определяют по нормализованной площади и коэффициенту отклика. Пики, проявляющиеся после *н*-нонана, суммируют и записывают как C_{10+}.



1 – изобутан; 2 – *н*-бутан; 3 – изопентан; *4* – *н*-пентан; 5 – 2,3-диметилбутан; *6* – 2-метилпентан; 7 – 3-метилпентан; 8 – 2,3-диметилпентан; 9 – 2,2,3-триметилбутан; *10* – 2,3-диметилпентан; *11* – 3-метилпентан; *12* – 2,2,4-триметилпентан; *13* – 2,5-диметилпентан и 2,2,3-триметилпентан; *14* – 2,4-диметилпентан; *15* – 2,3,4-три-метилпентан; *16* – 2,3,3-триметил-пентан; *17* – 2,3-метилгексан; *18* – 2-метил-гептан; *19* – 4-метилгептан и 3,4-диметилгексан; *20* – 2,4-диметилгексан (и стереоизомеры); *21* – 3-метилгептан; *22* – 2,2,5-триметилпентан; *23* – 2,2,4-триметилпентан; *24* – 2,2,4-триметилпентан; *25* – 2,2,5-триметилпентан; *26* – 2,4-диметилгептан; *27* – 2,5-диметилгептан; *28* – 2,3,4-триметилгексан; *29* – 2,3-диметил-гептан; *30* – неидентифицирован; *31* – 2,4,5-триметилгептан; *32* – неидентифицированный триметилгептан

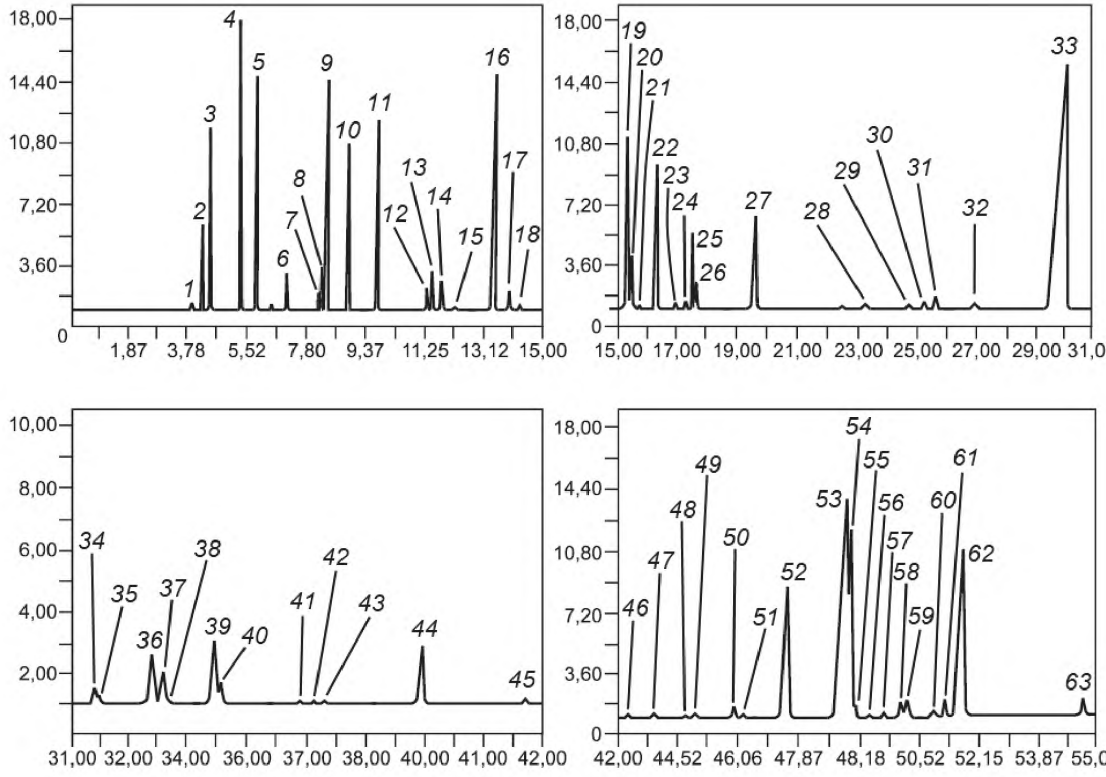
Рисунок 1 – Хроматограмма стандартного образца алкилата

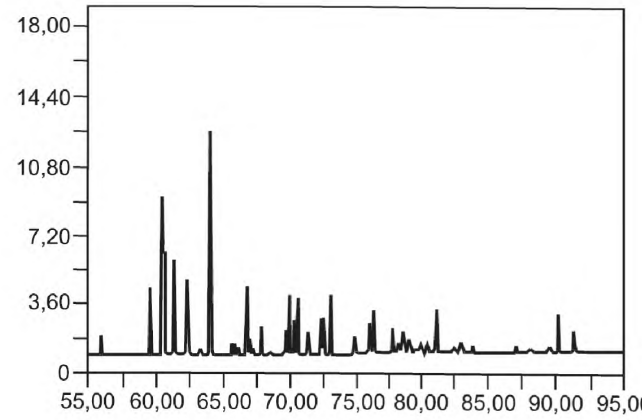


1 – пропан; 2 – изобутан; 3 – *н*-бутан; 4 – изопентан; 5 – *н*-пентан; *6* – 2,2-диметилбутан; 7 – циклопентан + 2,3-диметилбутан; 8 – 2-метилпентан; 9 – 3-метилпентан; *10* – *н*-гексан; *11* – 2,2-диметилпентан; *12* – метилциклопентан; *13* – 2,4-диметилпентан; *14* – 2,2,3-триметилбутан; *15* – бензол; *16* – 2,3-диметилпентан; *17* – циклопентан; *18* – 2-метилгексан; *19* – 2,3-метилпентан; *20* – 1,1-диметилциклопентан; *21* – 3-метилгексан; *22* – цис-1,3-диметилциклопентан; *23* – транс-1,3-диметилциклопентан; *24* – 3-этилпентан; *25* – транс-1,2-диметилцикло-пентан; *26* – 2,2,4-триметилпентан; *27* – *н*-гептан; *28* – метилциклогексан + цис-1,2-метилциклопентан; *29* – 1,1,3-триметилциклопентан + 2,2-диметилпентан; *30* – этилциклопентан; *31* – 2,5-диметилгексан + 2,2,3-триметилпентан; *32* – 2,4-диметилгексан; *33* – 1,транс-2,цис-4-триметилциклопентан; *34* – 3,3-диметилгексан; *35* – 1,транс-2,цис-3-триметилциклопентан; *36* – 2,3,4-триметилпентан; *37* – толуол +

2,2,3-триметилпентан; *38* – 1,1,2-триметилциклопентан; *39* – 2,3-диметилгексан; *40* – 2-метил-3-этилпентан; 41 – 2-метил-гептан; *42* – 4-метилгептан + 2-метил-3-этилпентан; *43* – 3,4-диметилгексан; *44* – цис-1,3-диметилциклогексан; *45* – 3-метил-гептан + 1,цис-2,транс-3-триметилциклопентан; *46* – 3-этилпентан + транс-1,4-диметилциклогексан; *47* – 1,1-диметилгексан; *48* – транс-1,3-этилметилциклопентан + 2,2,5-триметилгексан; *49* – цис-1,3-этилметилциклопентан; *50* – транс-1,2-этилметилциклопентан; *51* – 1,1-этилметилциклопентан + 2,2,4-триметилгексан; *52* – транс-1,2-диметилциклогексан; *53* – транс-1,2+цис-1,4-диметилциклогексан; *54* – *н*-октан; *55* – 1-пропилциклоклопентан + 2,4,4-триметилгексан; *56* – C_9-нафтен; *57* – цис-1,2-этилметилциклопентан + 2,3,5-триметилгексан; *58* – 2,2-диметилгептан; *59* – цис-1,2-диметилциклогексан; *60* – 2,4-диметилгептан; *61* – 4,4-диметилгептан + нафтены; *62* – этилциклогексан + пропилциклопентан; *63* – 2-метил-4-этилгексан; *64* – 2,3-диметилгептан + C_9-нафтены; *65* – 1,1,3-триметилциклогексан; *66* – 2,5-диметилгептан; *67* – 1,5-диметил-гептан + 2,3-диметилгептан + нафтены; *68* – этилбензол; *69* – C_9-нафтен + C_9-парафин; *70* – *о*-ксилол; *71* – *п*-ксилол; *72* – 2,3-диметилгептан; *73* – 2,4-диметилгептан + нафтены; *74* – 3,4-диметилгептан; *75* – *о*-ксилол + нафтены; *76* – неидентифицированный 3-метилгексан; *77* – нафтены и парафины; *78* – *н*-нонан; *79* – декан; *80* – ундекан; *81* – додекан

Рисунок 2 —Хроматограмма стандартного образца нафты





1 – пропан; 2 – изобутан; 3 – *н*-бутан; *4* – изопентан; 5 – *н*-пентан; *6* – 2,2-диметилбутан; 7 – циклопентан; 8 – 2,3-диметилбутан; 9 – 2-метилпентан; *10* – 3-метилбутан; *11* – *н*-гексан; *12* – 2,2-диметилпентан; *13* – метилциклопентан; *14* – 2,4-диметилгексан; *15* – 2,2,3-триметилбутан; *16* – бензол; *17* – 3,3-диметилпентан; *18* – циклогексан; *19* – 2-метилгексан; *20* – 2,3-диметилгексан; *21* – 1,1-диметилциклопентан; *22* – 3-метилгексан; *23* – цис-1,2-диметилциклопентан; *24* – транс-1,2-диметилциклопентан; *25* – 3-этилпентан; *26* – транс-1,2-диметилциклопентан; *27* – *н*-гептан; *28* – 2,2-диметилпентан; *29* – этилциклопентан; *30* – 2,5-диметилгексан + 2,2,3-триметилгексан; *31* – 2,4-диметилгексан; *32* – 2,3-диметилгексан; *33* – толуол; *34* – 2,3-диметилгексан; *35* – 3-метил-2-этилгексан; *36* – 3-метилгептан; *37* – 4-метилгептан + 3-метил-3-этилпентан; *38* – 2,4-диметилгексан; *39* – 3-метилгептан; *40* – 3-этилгексан; *41* – транс-1,3-этилметилциклопентан + 2,2,5-триметилгексан; *42* – цис-1,3-этилметилциклопентан; *43* – транс-1,2-этилциклопентан; *44* – *н*-октан; *45* – цис-1,2-этилметилциклопентан + 2,3,5-триметилгексан; *46* – 2,2-диметилгептан; *47* – 2,4-диметилгептан; *48* – 2-метил-4-этилпентан; *49* – 2,6-диметилгептан; *50* – 2,6-диметилгептан; *51* – 3,5-диметилгептан + 2,3-диметилгептан; *52* – этилбензол; *53* – *м*-ксилол; *54* – *п*-ксилол; *55* – 2,3-диметилгептан; *56* – 3,4-диметилгептан; *57* – 4-этилгептан; *58* – 4-метилоктан; *59* – 2-метилоктан; *60* – 2-этилгептан; *61* – 3-метилоктан; *62* – *о*-ксилол; *63* – *н*-нонан

Рисунок 3 — Хроматограмма стандартного образца бензина риформинга

4 Метод А. Определение индивидуального углеводородного состава нафты до *н*-нонана методом капиллярной газовой хроматографии

4.1 Назначение и применение

4.1.1 Сведения об углеводородном составе нафты, риформата или алкилата полезны при оценке сырой нефти, для контроля процессов алкилирования и риформинга, для оценки качества продукта и для нормативных целей. Подробный углеводородный состав также используют в качестве входных данных в математическом моделировании процессов нефтепереработки.

4.1.2 При разделении компонентов нафты по настоящему методу некоторые пики могут представлять совместно элюирующиеся соединения. Определить относительные концентрации совместно элюирующихся соединений методом настоящего стандарта невозможно. При отсутствии дополнительной информации не следует использовать полученные результаты для определения относительных концентраций совместно элюирующихся соединений.

5 Помехи

5.1 Олефиновые углеводороды с температурой кипения ниже 150 °С разделяются и обнаруживаются совместно с насыщенными и ароматическими углеводородами. Некоторые олефиновые углеводороды, элюирующиеся совместно с насыщенными или ароматическими углеводородами, могут привести к ошибочно высоким концентрациям этих соединений.

5.2 Спирты, эфиры и другие органические соединения с аналогичной испаряемостью также могут элюироваться совместно с насыщенными и ароматическими углеводородами и приводить к завышенным значениям концентраций этих компонентов.

6 Аппаратура

6.1 Газовый хроматограф, обеспечивающий программирование температуры термостата колонки от 35 °С до 200 °С со скоростью нагревания 1 °С/мин, состоящий из:

- обогреваемого инжектора, обеспечивающего ввод пробы с делением потока (например, 200:1);
- электронного блока управления расходом газа, обеспечивающего поддержание точного и воспроизводимого расхода газа в колонке и деление потока;
- водородного пламенно-ионизационного детектора, обеспечивающего максимальный отклик при работе с капиллярной колонкой (с электроникой и необходимыми регулирующими устройствами для газа), и соответствующего или превосходящего следующие характеристики:

рабочая температура, °С ..... от 100 до 300
чувствительность, углерод/г ..... более 0,015
предел обнаружения, г углерода/с ..... $5x10^{-12}$
линейность ..... более 10^{7}

6.2 Система ввода образца

Используют ручной или автоматический ввод образца шприцем в инжектор. Можно использовать устройства, обеспечивающие ввод от 0,2 до 1,0 мкл образца. Следует учитывать, что неподходящая конструкция делителя потока и/или плохая методика ввода образца может привести к разделению образца на фракции.

Рабочие условия, которые исключают разделение образца на фракции, определяют в соответствии с разделом 11.

6.3 Электронная система накопления данных

Любое устройство для сбора и интегрирования данных, соответствующее или превосходящее приведенные ниже требования.

6.3.1 Емкость памяти – не менее 250 пиков/анализ.

6.3.2 Вычисление нормализованной площади пика по коэффициенту отклика.

6.3.3 Идентификация индивидуальных компонентов по времени удерживания.

6.3.4 Способность устранения шума и всплеска (ложные пики).

6.3.5 Способность регистрировать быстрые (не более 1 с) пики;

6.3.6 Положительная и отрицательная корректировки наклона базовой (нулевой) линии.

6.3.7 Требуемая чувствительность при регистрации узких и широких пиков.

6.3.8 Перпендикулярное разделение неразделяющихся пиков и тангенциальное суммирование пика при необходимости.

6.4 Капиллярная колонка

В настоящем методе испытания используют кварцевую капиллярную колонку длиной 50 м, внутренним диаметром 0,21 мм с метилсиликоновой привитой фазой, толщина пленки которой d_f равна 0,5 мкм. Допускается применять другие колонки с указанными номинальными размерами. Колонки должны удовлетворять требованиям по эффективности, разрешающей способности и полярности, приведенным в разделе 10.

7 Реактивы и материалы

7.1 Гелий, газ-носитель, чистотой 99,99 %.

Предупреждение – Сжатый газ под высоким давлением.

7.2 Водород, топливный газ, чистотой 99,99 %.

Предупреждение – Чрезвычайно огнеопасный газ под давлением.

7.3 Вспомогательный газ, гелий или азот чистотой 99,99 %.

Предупреждение – Сжатый газ под высоким давлением.

7.4 *н*-Гептан чистотой более 99 % мол.
Предупреждение – Легковоспламеняющийся. Вреден при вдыхании.
7.5 Метан.
Предупреждение – Чрезвычайно легковоспламеняющийся газ.
7.6 2-Метилгептан чистотой более 99 % мол.
Предупреждение – Пары вредны для здоровья.
7.7 4-Метилгептан чистотой более 99 % мол.
Предупреждение – Пары вредны для здоровья.
7.8 2-Метилпентан чистотой более 99 % мол.
Предупреждение – Пары вредны для здоровья.
7.9 *н*-Октан чистотой более 99 % мол.
Предупреждение – Пары вредны для здоровья.
7.10 Толуол чистотой более 99 % мол.
Предупреждение – Легковоспламеняющийся.
7.11 2,3,3-Триметилпентан чистотой более 99 % мол.
Предупреждение – Пары вредны для здоровья. Легковоспламеняющийся.

7.12 Калибровочная смесь для оценки разделительной способности колонки

Синтетическая смесь чистых жидких углеводородов приблизительно следующего состава: 0,5 % толуола; 1 % гептана; 1 % 2,3,3-триметилпентана; 1 % 2-метилгептана; 1 % 4-метилгептана; 1 % н-октана в 2-метилгептане, используемом в качестве растворителя.

7.13 Стандартный образец алкилата – товарный продукт процесса алкилирования, используемый для получения хроматограмм, приведенных на рисунке 1.

Предупреждение – Пары вредны для здоровья.

7.14 Стандартный образец нафты – продукт, полученный с нефтеперерабатывающего завода, используемый для получения хроматограмм, приведенных на рисунке 2.

Предупреждение — Пары вредны для здоровья.

7.15 Стандартный образец бензина риформинга, полученный с нефтеперерабатывающего завода, используемый для получения хроматограммы, приведенной на рисунке 3.

8 Отбор проб

8.1 Пробы углеводородных жидкостей (включая нафту) с давлением паров по Рейду не более 110 кПа (16 psi) можно отбирать в цилиндр с плавающим поршнем или в открытый контейнер.

8.1.1 Отбор проб в цилиндр

Представительный образец углеводородной жидкости отбирают из источника в цилиндр с плавающим поршнем по стандарту [3]. Для получения давления на
350 кПа (45 psi) выше давления паров образца, в балластную часть цилиндра с плавающим поршнем добавляют инертный газ.

8.1.2 Отбор проб в открытый контейнер

Отбирают пробы из емкости для хранения в открытую емкость по стандарту [4]. После отбора образца контейнер закупоривают.

8.2 Образец хранят охлажденным приблизительно до 4 °С, поддерживая эту температуру до проведения испытания.

8.3 Переносят аликвоту охлажденного образца в предварительно охлажденный пузырек (виалу) с прокладкой и герметизируют.

Для ручного или автоматического ввода пробы образец для испытания отбирают шприцем из герметично закрытого пузырька.

9 Подготовка аппаратуры

9.1 Колонку устанавливают и кондиционируют в соответствии с инструкциями изготовителя или поставщика. После кондиционирования выходное отверстие колонки соединяют с входным отверстием пламенно-ионизационного детектора и проверяют герметичность системы. При обнаружении утечки перед проведением испытания фитинги подтягивают или заменяют.

9.2 Температурные датчики термостата газохроматографической колонки калибруют с помощью независимого электронного устройства для измерения температуры, такого как термопара или платиновый термометр сопротивления.

9.2.1 Независимый датчик, фиксирующий температуру, помещают в термостат рядом с колонкой. Датчик не должен касаться стенок термостата.

9.2.2 Устанавливают температуру термостата 35 °С и выдерживают не менее 15 мин, затем отмечают показание датчика.

9.2.3 Если показание независимого датчика температуры отличается от 35 °С более чем на 0,5 °С, следуют инструкциям изготовителя для точной настройки температуры термостата газового хроматографа.

Примечание — Расхождения всего в 1 °С может изменить разрешение двух близко расположенных пиков (разных типов углеводородов), что влияет на интегрирование и количественное определение, а расхождение в 2 °С – 3 °С может приводить к тому, что те же самые пики не будут разделены или будет изменен порядок их элюирования.

9.3 Регулируют рабочие параметры газового хроматографа в соответствии с таблицей 2. Включают детектор, зажигают пламя и позволяют системе достичь равновесия.

9.4 Устанавливают такой расход газа-носителя, чтобы время удерживания толуола при температуре 35 °С составляло (29,6 ± 0,2) мин.

9.4.1 На практике сначала легче установить приблизительно правильный расход, используя ввод газообразного метана. Для этого регулируют расход газа-носителя (или давление на входе в колонку) до тех пор, пока время удерживания метана на колонке длиной 50 м не будет равно 3,6 мин.

9.4.2 Проводят окончательную регулировку расхода так, чтобы время удерживания толуола составляло (29,6 ± 0,2) мин. Поскольку это требование является определяющим для достижения воспроизводимости времени удерживания между разными лабораториями, необходимо следить за тем, чтобы толуол не перегружал колонку и не приводил к размыванию пиков со сдвигом положения вершины пика.

Использование 1%-ного раствора толуола устраняет подобные явления.

Таблица 2 – Рабочие условия хроматографа

Наименование показателя	Значение
Программа температуры колонки	
Начальная температура, °С	35,0 ± 0,5
Время установления равновесия до ввода, мин	5
Начальное время удерживания, мин	30
Скорость программирования, °С/мин	2
Конечная температура, °С	200
Конечное время удерживания, мин	10
Инжектор	
Температура, °С	200
Отношение деления потока	200:1
Размер образца, мкл	0,2–1,0
Детектор	
Тип	Пламенно-ионизационный
Температура, °С	250
Топочный газ (водород), $см^3$/мин	Примерно 30
Окисляющий газ (воздух), $см^3$/мин	Примерно 250
Вспомогательный газ (азот), $см^3$/мин	Примерно 30
Газ-носитель	
Тип	Гелий
Средняя линейная скорость при температуре 35 °С, см/с (см. 9.4)	Примерно 23

10 Оценка разделительной способности колонки

10.1 Для обеспечения требуемого разделения колонка должна соответствовать определенным требованиям по эффективности, разрешающей способности и полярности. Старые колонки периодически проверяют во избежание их поломки. Не используют колонку, не соответствующую установлен-

ным требованиям. Требования, предъявляемые к новым колонкам, определяют по 10.2.

10.2 Устанавливают термостат на изотермический режим. В изотермических условиях при температуре 35 °С вводят примерно 25 мкл метана и регистрируют время удерживания. Также при температуре 35 °С анализируют смесь для оценки колонки по 7.12. Регистрируют время удерживания и ширину пиков на половине высоты пика каждого компонента.

10.2.1 Вычисляют эффективность колонки по формуле (1). Количество теоретических тарелок n должно быть не менее 225000.

$$n = 5{,}545\left(\frac{t_R}{W_h}\right)^2, \quad (1)$$

где n – количество теоретических тарелок;

t_R – время удерживания *н*-октана, мин;

W_h – ширина пика *н*-октана на половине высоты, мин.

10.2.2 Вычисляют разрешение R пиков 2-метилгептана и 4-метилгептана по формуле (2). R должно быть не менее 1,35.

$$R = \frac{2(t_{R(A)} - t_{R(B)})}{1{,}699(W_{h(A)} + W_{h(B)})}, \quad (2)$$

где $t_{R(A)}$ – время удерживания 4-метилгептана, мин;

$t_{R(B)}$ – время удерживания 2-метилгептана, мин;

$W_{h(A)}$ – ширина пика 4-метилгептана на половине высоты, мин;

$W_{h(B)}$ – ширина пика 2-метилгептана на половине высоты, мин.

10.2.3 Определяют относительную полярность колонки, используя расхождение в индексах удерживания Ковача (приложение А) толуола и 2,3,3-триметилпен-тана. Относительная полярность колонки $I_{(2,3,3\text{-ТМП})} - I_{(\text{Толуол})}$ должна быть 0,4 ± 0,4 при температуре 35 °С.

Примечание – Настоящее требование является определяющим. Кажущиеся незначительными расхождения полярности значительно влияют на относительный порядок выхода компонентов, затрудняя идентификацию пиков.

10.2.3.1 Индекс удерживания Ковача I_A компонента, выходящего между *н*-C_7 и *н*-C_8, определяют по формуле

$$I_A = 700 + 100\left[\frac{\log t'_{R(A)} - \log t'_{R(C7)}}{\log t'_{R(C8)} - \log t'_{R(C7)}}\right], \quad (3)$$

где $t'_{R(A)}$ – исправленное время удерживания компонента, мин;

$t'_{R(C7)}$ – исправленное время удерживания *н*-гептана, мин;

$t'_{R(C8)}$ – исправленное время удерживания *н*-октана, мин.

10.2.3.2 Исправленное время удерживания пика определяют, вычитая время удерживания пика несорбирующегося вещества (метана) из времени удерживания пика.

10.2.3.3 Если не происходит разделения 2,3,3-триметилпентана и толуола, проводят анализ отдельных смесей, каждая из которых содержит только одно из этих соединений вместе с *н*-C_7 и *н*-C_8 в растворителе 2-метилпентане.

11 Линейность системы деления потока

11.1 Выбор отношения деления потока зависит от характеристик линейности разделения конкретного инжектора и емкости колонки. Перегрузка колонки может быть причиной потери разрешения для некоторых компонентов и расхождения во времени удерживания, поскольку перегруженные пики искажаются. Это может привести к ошибочной идентификации компонентов. При оценке колонки и исследовании линейности разделения обращают внимание на любой искаженный пик, что может указывать на перегрузку. Отмечают количество компонента и при возможности избегают условий, приводящих к проблемам во время проведения анализов.

11.2 Линейность разделения инжектора устанавливают так, чтобы определить правильные количественные параметры и пределы. Используют стандартную смесь с известным содержанием (в процентах по массе) от 10 до 20 чистых углеводородов (чистотой не менее 99 %) с температурами кипения, охватываемыми настоящим методом. Для предотвращения потерь из-за летучести не используют соединения легче *н*-гексана.

11.3 Вводят и анализируют эту стандартную смесь в условиях, приведенных в таблице 2. Отношение деления потока можно определить непосредственным измерением потока или с помощью вычисления, приведенного в А.2 (приложение А). Пока компоненты выходят в виде отдельных пиков, можно использовать более быстрое программирование температуры.

Температура ввода 200 °С.	Разделение 100:1 Образец: 0,2; 0,5; 1,0 мкл
	Разделение 200:1 Образец: 0,2; 0,5; 1,0 мкл
Температура ввода 250 °С.	Разделение 100:1 Образец: 0,2; 0,5; 1,0 мкл
	Разделение 200:1 Образец: 0,2; 0,5; 1,0 мкл

11.4 Вычисляют концентрацию каждого соединения, присутствующего в смеси, методом нормализации площадей с использованием коэффициента отклика. Используют коэффициент отклика, равный 1,00 для всех соединений, кроме бензола (0,90) и толуола (0,95). Определяют относительную погрешность, %, вычисленных концентраций по известным введенным концентрациям

$$\text{относительная погрешность} = 100\,\frac{\text{вычисленная концентрация} - \text{известная концентрация}}{\text{известная концентрация}} \qquad (4)$$

11.5 Используют оптимальные условия по 11.3, при которых относительная погрешность не более 3 %. Это диапазон линейности делителя потока.

12 Проведение испытаний

12.1 Устанавливают параметры настройки прибора в пределах, указанных в таблице 2. При необходимости изменяют отношение деления потока, объем пробы или температуру инжектора, или их комбинацию для обеспечения линейности делителя потока, как указано в разделе 11.

12.2 Проверяют, чтобы изотермическое время удерживания толуола (при температуре 35 °С), согласно 9.4, составляло (29,6 ± 0,2) мин.

12.3 Для точного представления данных устанавливают самописец или интегратор, или оба прибора. Устанавливают чувствительность прибора так, чтобы любой компонент был обнаружен при содержании не менее 0,05 % масс., затем интегрируют и записывают результат.

12.4 В инжектор вводят от 0,2 до 1,0 мкл образца и начинают анализ. Объем образца должен согласовываться с диапазоном линейности делителя потока, как указано в разделе 11. Получают хроматограмму и интегрирование пиков.

Примечание — Образцы нафты могут содержать значительное количество низкокипящих компонентов. Поэтому образец перед отбором пробы для анализа должен храниться в исходной емкости, охлажденной до температуры 4 °С (39 °F) (см. раздел 8).

13 Обработка результатов испытаний

13.1 Идентифицируют каждый пик, визуально сравнивая его с тем же самым пиком на соответствующей стандартной хроматограмме (рисунки 1, 2 или 3). Учитывают различие относительных размеров пика для разных образцов. Пики углеводородных компонентов, элюирующиеся после *н*-нонана, индивидуально не идентифицируют.

Примечание – Для проведения настоящего испытания и идентификации пиков на хроматограммах используют качественные стандартные образцы алкилата, бензина риформинга и нафты, для которых получают хроматограммы (рисунки 1, 2 или 3). Для облегчения идентификации пиков можно проанализировать каждый стандартный образец и сравнить его хроматограмму с полученной хроматограммой пробы.

13.2 Каждый пик также можно идентифицировать, сравнивая его индекс удерживания с индексом удерживания соединений, приведенных в таблице 1. Формула вычисления индексов удерживания приведена в приложении А. Индексы удерживания для соединений, элюирующихся в течение начальной изотермической стадии анализа, можно вычислить по формуле Ковача. Индексы удерживания для других компонентов вычисляют по формуле для линейных индексов. Незначительные отличия колонок, температуры и расходов газа могут привести к отклонению значений индекса удерживания от значений, приведенных в таблице. Как отмечено в 11.1, времена удерживания и, следовательно, индексы удерживания также изменяются при перегрузке колонки.

13.3 Если для автоматической идентификации пиков используют компьютерный интегратор, проверяют отчет для обеспечения правильной идентификации пиков.

Примечание – Для предотвращения серьезных ошибок очень важна тщательная проверка идентификации пиков.

13.4 Суммируют площади всех пиков углеводородных компонентов, элюирующихся после *н*-нонана и обозначают как единый углеводородный компонент C_{10+}.

13.5 Вычисляют концентрацию C_i, % масс., каждого компонента (включая C_{10+}) по формуле

$$C_i = \frac{A_i B_i}{\sum (A_i B_i)} 100, \quad (5)$$

где A_i – площадь пика *i*-го компонента;

B_i – относительный массовый коэффициент чувствительности *i*-го компонента. Используют коэффициент чувствительности, равный 1,00 для всех компонентов, кроме бензола (0,90) и толуола (0,95).

Примечание – Относительные массовые коэффициенты чувствительности, определенные с помощью количественных стандартных образцов, можно использовать вместо общепринятых коэффициентов чувствительности при вычислениях по 13.5. Однако воспроизводимость метода испытания (таблица 3) основана на данных, вычисленных с использованием коэффициентов чувствительности. Расхождения результатов, полученных в разных лабораториях на одном и том же образце, могут превышать приведенные значения воспроизводимости при использовании экспериментально определенных коэффициентов чувствительности.

14 Протокол испытаний

14.1 Записывают наименование каждого компонента до *н*-нонана включительно и концентрацию с точностью до 0,01 % масс.

14.2 Записывают концентрацию единого углеводородного компонента C_{10+} с точностью до 0,01 % масс.

14.3 Записывают общую массовую концентрацию в процентах всех неидентифицированных компонентов до *н*-нонана.

15 Прецизионность и смещение

15.1 Прецизионность

Прецизионность результатов любого отдельного измерения, полученного при использовании настоящего метода испытаний, зависит от нескольких факторов, включая летучесть компонента, его концентрацию и степень разделения от других компонентов, элюирующихся до или после данного компонента. Так как практически невозможно определить прецизионность измерения каждого компонента (или группы компонентов), разделенных с помощью настоящего метода, в таблице 3 приведены значения повторяемости и воспроизводимости для выбранных представительных компонентов.

15.1.1 Повторяемость

Расхождение между результатами последовательных определений, полученными 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 испытания, может превышать значения повторяемости, приведенные в таблице 3, только в одном случае из двадцати.

15.1.2 Воспроизводимость

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами испытаний, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытания, может превышать значения, приведенные в таблице 3, только в одном случае из двадцати.

Таблица 3 – Повторяемость и воспроизводимость определения выбранных компонентов нафты

Наименование компонента	Повторяемость	Воспроизводимость
Изобутан	$0,071(x)^{0,85}$	$0,130(x)^{0,85}$
н-Бутан	$0,091(x)^{0,85}$	$0,170(x)^{0,85}$
Изопентан	$0,072(x)^{0,67}$	$0,170(x)^{0,67}$
н-Пентан	$0,051(x)^{0,67}$	$0,140(x)^{0,67}$
Циклопентан[A)]	$0,026(x)^{0,50}$	$0,087(x)^{0,50}$
2,3-Диметилбутан[A)]	$0,027(x)^{0,67}$	$0,120(x)^{0,67}$
3-Метилпентан	$0,015(x)$	$0,034(x)$
Метилциклопентан	$0,016(x)$	$0,038(x)$
Бензол	$0,037(x)^{0,67}$	$0,092(x)^{0,67}$
2,3-Диметилпентан[A)]	$0,014(x)$	$0,051(x)$
3-Этилпентан[A)]	$0,019(x)$	$0,094(x)$
н-Гептан	$0,012(x)^{0,50}$	$0,030(x)^{0,50}$
транс-1,2-Диметилциклопентан[A)]	$0,016(x)$	$0,053(x)$
Метил циклогексан	$0,065(x)^{0,50}$	$0,16(x)^{0,50}$
Толуол	$0,015(x)$	$0,031(x)$
2,5-Диметилгептан	$0,012(x)$	$0,030(x)$
2-Метилгептан	$0,037(x)^{0,50}$	$0,094(x)^{0,50}$
н-Октан	$0,010(x)$	$0,070(x)$
транс-1,2-Диметилциклогексан	$0,010(x)$	$0,024(x)$
1,1-Диметилциклогексан	0,0095 % абс.	0,023 % абс.
п-Ксилол[A)]	$0,018(x)$	$0,15(x)$
2,2-Диметилгептан	0,0050 % абс.	0,0099 % абс.
4-Метилоктан[A)]	$0,029(x)^{0,50}$	$0,073(x)^{0,50}$
н-Нонан[A)]	$0,017(x)$	$0,050(x)$
[A)] Компонент, который разделяется не полностью; (x) – концентрация компонента, % масс.		

15.2 Смещение

Смещение в измерениях по настоящему методу испытаний не определено, поскольку отсутствует подходящий стандартный образец для определения отклонения.

16 Метод Б. Определение индивидуального и группового компонентного состава автомобильных бензинов с числом атомов углерода до C_{13+}

16.1 Аппаратура, реактивы и материалы

16.1.1 Хроматограф

При выполнении измерений применяют любые аналитические газовые хроматографы с пламенно-ионизационным детектором, блоком программирования температуры термостата колонок, а также электронные средства поддержания скорости или давления потока газа-носителя, водорода и воздуха, обеспечивающие стабильность получения характеристик удерживания анализируемых компонентов.

Краткая характеристика инжектора, детектора, блока управления расходом газа и системы ввода образца приведена в 6.1, 6.2.

16.1.2 Колонка

В настоящем методе используют кварцевую капиллярную колонку длиной 100 м, внутренним диаметром 0,25 мм, покрытую пленкой привитого на ее поверхности метилсиликонового эластомера или диметилсилоксана толщиной 0,5 мкм (например колонки марок Супелко DH100; Вариан СП-Сил ПОНА СБ; Перкин Элмер-Элит-Пона; Аджилент HP-1TP-1). Подробная характеристика приведена в паспорте колонки. Можно применять другие колонки с идентичной эффективностью.

16.1.3 Программное обеспечение для обработки хроматографических данных

Используют системы Хром Кард-Пиона, «Хроматек ДНА», Аджилент ДНА, Галакси ДНА, Перкин-Элмер-ДНАХ, НетХром, Хромос. Можно использовать полностью автоматизированный способ обработки хроматограмм и ручной способ. При ручном способе обработки хроматограмм время анализа увеличивается приблизительно в четыре раза за счет более длительной процеду-

ры идентификации пиков на хроматограмме. В 6.3 метода А приведены минимальные требования к системам обработки данных.

16.1.4 Микрошприц вместимостью 1 мм^3 (1 мкл).

16.2 Реактивы и материалы

При работе с опасными и вредными веществами необходимо соблюдать правила, установленные в ГОСТ 12.0.004.

16.2.1 Газы-носители – по 7.2 и 7.3.

16.2.2 Сжатый воздух, не содержащий воды и углеводородов.

16.2.3 н-Пентан, х. ч., с содержанием основного вещества не менее 99,6 % масс.

16.2.4 н-Гексан, х. ч., с содержанием основного вещества не менее 99,6 % масс.

16.2.5 Бензол; х. ч., с содержанием основного вещества не менее 99,6 % масс.

16.2.6 Циклогексан, х. ч., с содержанием основного вещества не менее 99,6 % масс.

16.2.7 Смесь нормальных парафиновых углеводородов C_5 – C_{12}.

16.2.8 Стандартный образец – бензин прямогонный[*].

17 Отбор проб

Отбор проб – по ГОСТ 2517 и разделу 7. Пробу бензина хранят в холодильнике.

18 Подготовка к проведению измерений

18.1 При проведении измерений обеспечивают поддержание следующих условий:

температура окружающей среды, °С..... 10–30
относительная влажность воздуха, % отн..... 30–80
атмосферное давление, кПа..... 84–107
напряжение переменного тока, В 180–242
частота переменного тока, Гц..... 49–51

18.2 Подготовка хроматографа

Включение хроматографа, проверку его на герметичность, управление измерительными блоками и компьютером осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

18.3 Подготовка хроматографической колонки

Кварцевую капиллярную колонку присоединяют к испарителю и термостатируют в потоке газа-носителя при температуре от 35° С до 250 °С при программировании температуры со скоростью 2 °С/мин. Выдерживают при максимальной температуре 2 ч. Затем охлаждают термостат, соединяют колонку с детектором и проверяют герметичность газовой системы. Процедура кондиционирования приведена в паспорте колонки.

18.4 Хроматограф выводят на режим, приведенный в таблице 4.

Анализ автомобильных бензинов, содержащих оксигенаты, проводят в режиме работы хроматографа, который приведен в таблице 4, за исключением условий термостатирования. Режим низкотемпературного термостатирования хроматографической колонки, позволяющий раздельно определять присутствующие в автомобильных бензинах оксигенаты, приведен в таблице 5.

---

[*] *Информацию можно получить в Техническом комитете «Нефтяные топлива и смазочные материалы».*

Таблица 4 – Режим работы хроматографа

Наименование показателя	Значение
Инжектор	
Температура, °С	250
Деление потока	От 175:1 до 275:1
Лайнер (вкладыш)	Дезактивированное стекло
Объем пробы, мкл	0,2–1,0
Детектор	
Температура, ° С	250–300
Скорость потока газов:	
водород, см/мин	30–40
воздух, см/мин	300–400
Термостат колонки	
Начальная температура термостата колонок, °С	35
Время первой изотермы, мин	13
Скорость программирования термостата колонок, °С/мин	10
Температура второй изотермы, °С	45
Время второй изотермы, мин	15
Скорость программирования термостата колонок, °С/мин	
Температура третьей изотермы, °С	1
Время третьей изотермы, мин	60
Скорость программирования термостата колонок, °С/мин	15
Температура конечной изотермы, °С	2
	200

Окончание таблицы 4

Наименование показателя	Значение
Время конечной изотермы, мин	20 и более
Давление на входе в колонку, кПа	300–350
Колонка	
Длина, м	100
Внутренний диаметр, мм	0,25
Толщина пленки, мкм	0,5
Жидкая фаза	100%-ный полиметилсилоксан или диметилполисилоксан
Объемная скорость потока, см/мин	2,5–2,9
Частота сбора информации в секунду	10–20
Общее время анализа, мин	120–150

Таблица 5 – Режим термостатирования хроматографической колонки при анализе автомобильных бензинов, содержащих оксигенаты

Наименование показателя	Значение
Начальная температура термостатирования колонок, °С	0
Время изотермы, мин	15
Первая скорость программирования температуры, °С/мин	1
Время первой ступени программирования, мин	50
Вторая скорость программирования температуры, °С/мин	2
Время второй ступени программирования, мин	40
Третья скорость программирования температуры, °С/мин	4
Время третьей ступени программирования, мин	35
Конечная температура анализа, °С	270
Давление на входе в колонку, кПа	300–350

Режим работы одинаков для всех марок аналитических газовых хроматографов с пламенно-ионизационным детектором.

18.5 Проводят анализ смеси нормальных парафиновых углеводородов $C_5 – C_{12}$, составленной из индивидуальных углеводородов (в равных долях), и определяют время удерживания компонентов (таблица 6). Изменением давления на входе в колонку следует получить точное совпадение времени удерживания индивидуальных углеводородов с данными, приведенными в таблице 2,

т. к. эти значения являются основой для вычисления индексов удерживания, по которым проводят идентификацию пиков на хроматограмме.

Т а б л и ц а 6 – н-Парафиновые углеводороды и время их удерживания

Нормальные парафиновые углеводороды	Время удерживания при температуре начала анализа, °С, мин		Допускаемое отклонение, % отн.
	35	0	
C_1	7,0000	–	0,90
C_2	7,1500	6,5580	0,80
C_3	7,3633	7,1420	0,80
C_4	8,1633	9,3200	0,60
C_5	10,1733	16,6420	0,60
C_6	15,1300	33,7500	0,60
C_7	25,5100	55,5330	0,70
C_8	44,2033	75,7250	0,50
C_9	69,1766	89,7420	0,40
C_{10}	85,8633	100,7750	0,30
C_{11}	97,6966	109,8830	0,20
C_{12}	107,4300	122,3000	0,25

При несовпадении времени удерживания с данными таблицы 6 необходимо провести корректировку времени удерживания н-парафинов с помощью используемой компьютерной программы.

18.6 Колонка, используемая в настоящем методе, имеет эффективность n не менее 4000–5000 теоретических тарелок/м; коэффициент чувствительности K, равный 0,4–0,6 (для н-C_6 при температуре 69 °С); разрешение R, равное 4,4–4,6 (бензол/циклогексан); относительное время удерживании t, равное 1,5–1,6 (бензол/н-гексан).

При необходимости некоторые из этих параметров можно вычислить по формулам (1) и (2).

Коэффициент чувствительности колонки K вычисляют по формуле

$$K = \frac{t_i - t_0}{t_0}, \qquad (6)$$

где t_i – время удерживания определяемого углеводорода, мин;

t_0 – время удерживания метана, мин.

19 Проведение испытаний

19.1 Пробу вводят в испаритель хроматографа с помощью автосемплера или микрошприца вместимостью 1 мкл, который предварительно охлаждают в морозильной камере холодильника.

20 Обработка результатов испытаний

20.1 Идентификацию хроматографических пиков проводят по линейным или логарифмическим индексам удерживания углеводородов.

20.1.1 Вычисляют индекс удерживания углеводорода I_X по формуле

$$I_X = 100\left[\frac{t_X - t_Z}{t_{Z+1} - t_Z} + Z\right], \qquad (7)$$

где t_X – время удерживания определяемого углеводорода, мин;

t_Z – время удерживания нормального парафина с числом углеродных атомов в молекуле Z, элюирующегося до идентифицируемого углеводорода, мин;

t_{Z+1} – время удерживания нормального парафинового углеводорода с числом углеродных атомов в молекуле Z + 1, элюирующегося после идентифицируемого углеводорода, мин;

Z – число атомов углерода в молекуле.

По формуле (7) выполняется автоматическое вычисление индексов удерживания, по которым осуществляется идентификация компонентов бензина путем сравнения их с индексами удерживания, имеющимися в базе данных программного обеспечения.

20.1.2 В результате компьютерной обработки хроматографических данных получают:

- концентрацию индивидуальных углеводородов (в массовых, мольных или объемных процентах);

- концентрацию н-парафиновых, изопарафиновых, ароматических, нафтеновых и олефиновых углеводородов (суммарный массовый, мольный или объемный процент);

- концентрацию компонентов с одинаковым количеством атомов углерода и усредненной молекулярной массой (суммарный массовый, мольный или объемный процент);

- распределение компонентов по группам и по числу атомов углерода.

Результаты заносят в таблицу отчета.

20.2 Поскольку бензины по химическому составу представляют собой сложную смесь углеводородов разных классов, в используемых программах можно создать несколько копий основного файла конкретно для определенного вида бензина с последующей редакцией его как по основным н-парафиновым углеводородам, так и по всем остальным компонентам смеси.

21 Прецизионность

Прецизионность метода определена статистическим исследованием результатов межлабораторных испытаний для группового компонентного состава.

21.1 Повторяемость r

Расхождение между последовательными результатами испытаний, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных условиях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытания, может превышать значения повторяемости, приведенные в таблице 7, только в одном случае из двадцати.

Таблица 7 – Значения повторяемости

Значение, % масс.	Предел повторяемости r, % масс.
До 1,0* включ.	0,1*
Св. 1,0 » 10,0 »	0,4
» 10,0 » 45,0 »	1,2
* Для углеводородов.	

21.2 Воспроизводимость R

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами испытаний, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном исследуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытания, может превышать значения воспроизводимости, приведенные в таблице 8, только в одном случае из двадцати.

Таблица 8 – Значения воспроизводимости

Значение, % масс	Предел воспроизводимости R, % масс
До 1,0* включ.	0,3*
Св. 1,0 » 10,0 »	0,8
» 10,0 » 45,0 »	1,6
* Для углеводородов.	

21.3 Смещение

Смещение в измерениях по данному методу испытания определить невозможно, в связи с отсутствием подходящего стандартного образца.

21.4 Прецизионность метода при анализе индивидуальных углеводородных компонентов определяют по разделу 14 (метод А).

Приложение А.1
(обязательное)

Индекс удерживания Ковача и линейный индекс удерживания

А.1.1 Логарифмический индекс удерживания Ковача является газохроматографическим параметром характеристики относительного удерживания растворенного вещества на определенной жидкой фазе при установленной температуре (в изотермических условиях). Он является важным инструментом для качественной идентификации хроматографических пиков.

А.1.1.1 Экспериментально установлено, что в изотермических условиях исправленное время удерживания членов гомологического ряда увеличивается логарифмически с увеличением числа атомов углерода, индекс удерживания Ковача является числом, показывающим (на логарифмической шкале) удерживание соединения относительно ряда *н*-алканов. Исправленное время удерживания равно значению фактического времени удерживания минус время удерживания несорбирующегося компонента, такого как метан.

А.1.1.2 Индекс удерживания Ковача I_{iso} для соединения *A* вычисляют по формуле

$$I_{iso} = 100N + 100\left(\frac{\log t'_{R(A)} - \log t'_{R(N)}}{\log t'_{R(N+1)} - \log t'_{R(N)}}\right), \quad (А.1.1)$$

где $t'_{R(A)}$ – исправленное время удерживания соединения *A*;

$t'_{R(N)}$ и $t'_{R(N+1)}$ – исправленные времена удерживания *н*-алканов с числом атомов углерода *N* и (*N* + 1), которые соответственно меньше и больше $t'_{R(A)}$.

А.1.1.3 В ограниченном диапазоне и с некоторой потерей точности индексы удерживания Ковача можно вычислить с помощью экстраполяции, а не интерполяции. В этом случае *N* и (*N* + 1) будут определены как число атомов углерода последовательных *н*-алканов, элюирующихся непосредственно до (или после) соединения *A*. Уравнение в противном случае остается неизменным.

А.1.1.4 По определению индексы удерживания Ковача для *н*-алканов равны 100×*N* (например для *н*-гексана *I* = 600, а для *н*-гептана *I* = 700).

А.1.1.5 Индексы удерживания Ковача вычисляют по исправленному времени удерживания, полученному в строго изотермических условиях или при начальной изотермической части анализа с программированной температурой.

Данные изотермической части программы анализа не используют, если перед испытанием проводили изменение температуры.

А.1.1.6 Индексы удерживания Ковача не зависят от других рабочих параметров. Индексы удерживания Ковача, вычисленные по исправленному времени удерживания, полученные на одной пригодной хроматографической системе, можно сравнивать непосредственно с индексами, полученными на другой системе при использовании одной и той же жидкой фазы и температуры.

А.1.2 Линейные индексы удерживания

Линейные индексы удерживания являются расширением метода Ковача применительно к газовой хроматографии с программируемой температурой. Линейный индекс удерживания растворенного вещества зависит не только от жидкой фазы, но и от других рабочих параметров. Он является вспомогательным индикатором относительного удерживания растворенных веществ в газохроматографических системах, работающих в идентичных или близких к идентичным условиях.

А.1.2.1 Основанный на приближении, что в программируемых температурных условиях действительное время удерживания членов гомологического ряда увеличивается линейно с увеличением числа атомов углерода, линейный индекс удерживания является числом, показывающим (на линейной шкале) удерживание соединения относительно ряда *н*-алканов.

А.1.2.2 Линейный индекс удерживания I_{prog} соединения *A* вычисляют по формуле

$$I_{prog} = 100N + 100\left(\frac{t_{R(A)} - t_{R(N)}}{t_{R(N+1)} - t_{R(N)}}\right), \quad (А.1.1)$$

где t'_R – фактическое время удерживания, индексы *A*, *N* и (*N* + 1) определяют по А.1.1.2.

А.1.2.3 В ограниченном диапазоне и с некоторой потерей точности линейные индексы удерживания можно вычислить с помощью экстраполяции, а не интерполяции. В таком случае *N* и (*N* + 1) будут определены как число атомов углерода последовательных *н*-алканов, элюирующихся непо-

средственно до (или после) соединения *A*. Уравнение в противном случае остается неизменным.

А.1.2.4 По определению линейные индексы удерживания *н*-алканов равны 100×*N* (например, для *н*-октана *I* = 800 и для *н*-нонана *I* = 900).

А.1.2.5 Систему линейного индекса удерживания обычно применяют к анализам с линейным программированием температуры без изотермических частей кривой (даже в начале испытания). Так как индексы обычно ограничены анализами в идентичных рабочих условиях, некоторые аналитики используют систему линейного индекса при многоступенчатом программировании температуры. Такие индексы теоретически не оправданы, однако являются полезными показателями относительного удерживания, особенно для стандартных методов испытания.

.

Приложение А.2
(обязательное)

Измерение и вычисление параметров потока газа-носителя

А.2.1 При работе с пламенно-ионизационном детектором скорость потока газа-носителя в колонке можно измерить с помощью некоторых приборов например, расходомера с мыльной пленкой. При этом другие газовые потоки должны быть отключены.

А.2.2 Скорость потока в колонке можно также вычислить, используя размеры колонки и параметры потока, по формулам.

А.2.2.1 Время задерживания колонки t_m, с

$$t_m = t_{R\ (метана)}, \quad (А.2.1)$$

где $t_{R\ (метана)}$ – время удерживания метана, с.

А.2.2.2 Средняя линейная скорость газа $\overline{\mu}$, см/с

$$\overline{\mu} = \frac{L}{t_m}, \quad (А.2.2)$$

где L – длина колонки, см.

А.2.2.3 Поправочный коэффициент сжимаемости газа j

$$j = \frac{2}{3} \times \frac{(p^2 - 1)}{(p^3 - 1)}, \quad (А.2.3)$$

где p – отношение значения абсолютного давления на входе в колонку к значению абсолютного давления на выходе из нее.

А.2.2.4 Линейная скорость на выходе из колонки μ_0, см/с

$$\mu_0 = \frac{\overline{\mu}}{j}, \quad (А.2.4)$$

А.2.2.5 Площадь поперечного сечения колонки A_c, см^2

$$A_c = \frac{\pi (d_i)^2}{4}, \quad (А.2.5)$$

где d_i – внутренний диаметр колонки, см.

А.2.2.6 Скорость потока газа-носителя F_c, см^3/мин

$$F_c = \mu_0 A_c 60, \quad (А.2.6)$$

А.2.3 Отношение деления потока S при вводе пробы

$$S = \frac{F_c + F_v}{F_c}, \quad (А.2.7)$$

где F_v –скорость потока, измеренная через клапан делителя.

А.2.4 Пример

Для колонки длиной 50 м, внутренним диаметром 0,21 м, давление на входе – 220 кПа (манометрическое), давление на выходе – 101 кПа (абсолютное), время удерживания метана – 3,62 мин, скорость потока из клапана делителя – 200 см^3/мин.

Вычисляют скорость потока в колонке и деление потока по формулам

$$t_m = 3{,}62 \text{ мин} = 217 \text{ с}$$

$$\overline{\mu} = \frac{5000}{217} = 23{,}0 \text{ см/с}$$

$$p = \frac{(220 \text{ кПа} + 101 \text{ кПа})}{101 \text{ кПа}} = 3{,}18$$

$$j = \frac{3}{2} \times \frac{3{,}18^2 - 1}{3{,}18^3 - 1} = 0{,}438 \qquad \text{(А.2.8)}$$

$$\mu_0 = \frac{23{,}0}{0{,}438} = 52{,}5 \text{ см/с}$$

$$A_c = \frac{\pi \times (0{,}021)^2}{4} = 0{,}000346 \text{ см}^2$$

$$F_c = 52{,}5 \times 0{,}000346 \times 60 = 1{,}09 \text{ см}^3/\text{с}$$

$$S = \frac{1{,}09 + 200}{1{,}09} = 184 : 1$$

Приложение Б
(справочное)

Сопоставление структуры ASTM D 5134 − 98 (2008) со структурой межгосударственного стандарта

Таблица Б.1

Структура стандарта ASTM D 5134–98 (2008)	Структура межгосударственного стандарта
1 Область применения	1 Область применения
2 Нормативные документы	2 Нормативные ссылки
3 Сущность метода	3 Сущность методов
4 Значение и применение	4 Значение и применение
5 Помехи	5 Помехи
6 Аппаратура	6 Аппаратура
7 Реактивы и материалы	7 Реактивы и материалы
8 Отбор проб	8 Отбор проб
9 Подготовка аппаратуры	9 Подготовка аппаратуры
10 Оценка колонки	10 Оценка разделительной способности колонки
11 Линейность системы деления потока	11 Линейность системы деления потока
12 Процедура газохроматографического аналиаз образца	12 Проведение испытания
13 Вычисления	13 Обработка результатов испытаний
14 Протокол испытаний	14 Протокол испытаний
15 Прецизионность и смещение	15 Прецизионность и смещение
16 Ключевые слова	16 Метод Б. Определение индивидуального и группового компонентного состава автомобильных бензинов с числом атомов углерода до С13+
–	17 Отбор проб
–	18 Подготовка к проведению измерений
–	19 Проведение испытаний
–	20 Обработка результатов испытаний
–	21 Прецизионность
Приложения А. Приложение А1 (обязательное) Индекс удерживания Ковача и линейный индекс удерживания	Приложение А.1 (обязательное) Индекс удерживания Ковача и линейный индекс удерживания
Приложение А2 (обязательное) Измерение и вычисление параметров потока газа-носителя	Приложение А.2 (обязательное) Измерение и вычисление параметров потока газа-носителя
–	Приложение Б (справочное Сопоставление структуры ASTM D 5134 со структурой межгосударственного стандарта
–	Библиография

Библиография

[1] [1] ASTM D 1319–10 — Standard test method for hydrocarbon types in liquid petroleum products by fluorescent indicator adsorption (Стандартный метод определения типов углеводородов в жидких нефтепродуктах с помощью флуоресцентной индикаторной адсорбции)

[2] ASTM D 3710–95(2009) — Standard test method for boiling range distribution of gasoline and gasoline fractions by gas chromatography (Стандартный метод определения интервалов температур кипения компонентов бензина и бензиновых фракций с помощью газовой хроматографии)

[3] ASTM D 3700–07 — Standard practice for obtaining LPG samples using a floating piston cylinder (Стандартная практика отбора проб сжиженных углеводородных газов с использованием цилиндра с плавающим поршнем)

[4] ASTM D4057–06(2011) — Standard practice for manual sampling of petroleum and petroleum products (Стандартная практика ручного отбора проб нефти и нефтепродуктов)

УДК 631.829.543.06:006.354 МКС 75.160.20 MOD

Ключевые слова: автомобильные бензины, жидкие углеводородные смеси, определение индивидуального и группового углеводородного состава, метод капиллярной газовой хроматографии

Подписано в печать 01.04.2014. Формат 60x84 1/8.
Усл. печ. л. 3,72. Тираж 31 экз. Зак. 1357.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

123995 Москва, Гранатный пер., 4.

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

gost.e-ecolog.ru