МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

**ГОСТ
32269—
2013**

БИТУМЫ НЕФТЯНЫЕ

Метод разделения на четыре фракции

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

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 Техническим комитетом по стандартизации ТК 160 «Продукция нефтехимического комплекса», Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ») 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 по переписке (протокол от 28 августа 2013 г. № 58-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
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 28 августа 2013 г. № 751-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32269—2013 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2015 г.

5 Настоящий стандарт идентичен стандарту ASTM D 4124—09 «Стандартный метод разделения нефтяного битума на четыре фракции» («Standard test method for separation of asphalt into four fractions», IDT)

Стандарт разработан Комитетом ASTM D 02 «Нефтепродукты и смазочные материалы» и находится под контролем подкомитета D 02.05 «Характеристики топлива, нефтяного кокса и углеродных материалов» Американского общества по испытаниям и материалам

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5—2001 (подраздел 3.6)

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

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам приведены в дополнительном приложении ДА

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

7 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Декабрь 2016 г.

*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, 2016

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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

БИТУМЫ НЕФТЯНЫЕ

Метод разделения на четыре фракции

Petroleum bitumens. Method of separation into four fractions

Дата введения — 2015—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод разделения нефтяных битумов на четыре определенные фракции: насыщенных углеводородных соединений, нафтеновых ароматических соединений, полярных ароматических соединений и асфальтенов, нерастворимых в изооктане. Настоящий стандарт также применяют для выделения фракций насыщенных, нафтеновых ароматических и полярных ароматических углеводородов из таких продуктов перегонки, как вакуумные газойли, смазочные масла и продукты рециркуляции. Эти продукты перегонки обычно не содержат асфальтены.

1.2 Значения в единицах системы СИ являются стандартными.

1.3 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его применением. 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.

1.4 Так как точностные показатели настоящего метода не были разработаны, настоящий стандарт применяют только для исследовательских или информационных целей.

Настоящий стандарт не применяют для решения вопроса о принятии или отклонении материала при торговле.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения)[1)].

ASTM D 140 Standard practice for sampling bituminous materials (Стандартная методика отбора проб битуминозных материалов)

Manual on Hydrocarbon Analysis(Руководство по анализу углеводородов)[2)]

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **асфальтены или нерастворимые в алканах вещества** (asphaltenes or alkane insolubles): Нерастворимые вещества, которые могут быть выделены из битума после его кипячения в н-алкане (в некоторых случаях в разветвленном алкане) при определенных в настоящем стандарте условиях.

3.2 **нафтены** (naphthens): Углеводородные циклические соединения с общей формулой C_nH_{2n}, производные циклопентана и циклогексана, определенные в нефтях.

[1)] Стандарты ASTM можно найти на ASTM website, gost.e-ecolog.ru следует обратиться к службе ASTM по работе с клиентами на gost.e-ecolog.ru Относительно тома ежегодного сборника стандартов ASTM следует обратиться на страницу ASTM Website standard's Document Summary.

[2)] Доступно в ASTM как PCN 03-332030-12.

3.3 **ароматические нафтены** (naphthene aromatics): Соединения, адсорбирующиеся на прокаленном оксиде алюминия CG-20 в присутствии *н*-гептана и десорбирующиеся толуолом после выделения насыщенных соединений при установленных условиях.

3.4 **петролены (мальтены)** [petrolenes (maltenes)]:

1) соединения, входящие в состав битума, которые растворяются в *н*-алканах (в некоторых случаях в разветвленных алканах) с числом атомов углерода от 5 до 10, наиболее часто используется *н*-гептан;

2) низкомолекулярные вещества, растворимые в алканах, выделяемые после выделения асфальтенов из кипяченой смеси при определенных условиях, описанных в настоящем и других аналогичных методах.

3.5 **полярные ароматические соединения (смолы)** [polar aromatics (resins)]: Вещества, десорбирующиеся смесью толуола с метанолом (в соотношении 50 : 50) и трихлорэтиленом из прокаленного оксида алюминия CG-20 после выделения фракций насыщенных и нафтеновых ароматических соединений при определенных условиях.

3.6 **насыщенные углеводороды** (saturates): Вещества, которые при определенных условиях не абсорбируются на прокаленном оксиде алюминия CG-20 при протекании через него с алкановым элюатом.

4 Сущность метода

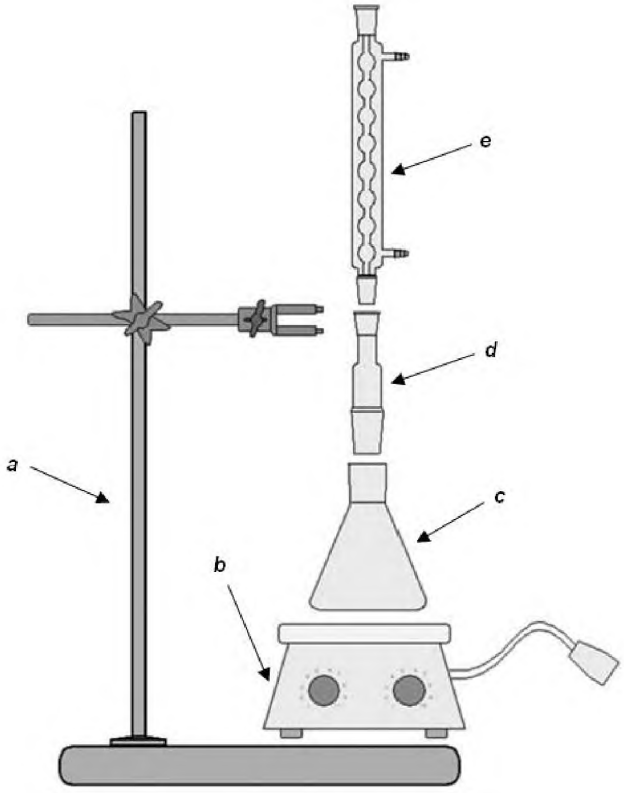
4.1 Из образца, содержащего четыре определенные фракции, сначала выделяют асфальтены, нерастворимые в алканах, и петролены, растворимые в алканах. Затем петролены адсорбируют на прокаленном оксиде алюминия CG-20 и разделяют на фракции насыщенных, нафтеновых ароматических и полярных ароматических углеводородов откачиванием элюотропного ряда из элюентов вверх через стеклянную хроматографическую колонку с прокаленным оксидом алюминия. Извлеченные фракции выделяют удалением растворителя до окончательного взвешивания. Три извлеченные фракции и выпавшие в осадок в алкане асфальтены составляют четыре фракции в соответствии с определениями в разделе 3.

5 Назначение и применение

5.1 В соответствии с настоящим методом битум разделяют на четыре определенные фракции. Анализ фракций может быть использован для оценки состава битума 1, 2. Например, можно сравнить соотношение фракций с другими битумными системами, чтобы оценить параметры переработки и старения, характеризующие эксплуатационные свойства битума.

6 Аппаратура и оборудование

6.1 Аппарат с противотоком для разделения асфальтенов/мальтенов, приведенный на рисунке 1 (описание деталей см. в 6.1.1)

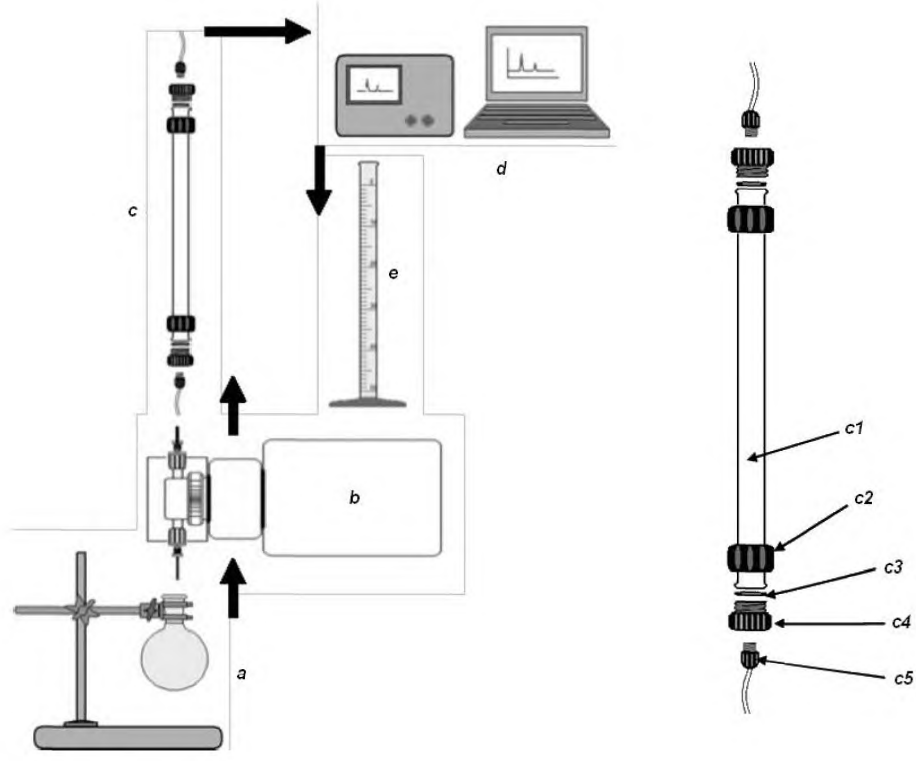


a - кольцевой штатив с зажимом; *b* - пластина, распределяющая нагрев; *c* - колба Эрленмейера с горлышком из спеченного стекла с шлифом 29/42; *d* – переходник с горлышка из спеченного стекла с шлифом 29/42 на 24/40; *e* - холодильника Аллина со стеклянным горлышком с шлифом 24/40

Рисунок 1 – Аппарат для разделения асфальтенов/мальтенов

6.1.1 Аппарат (рисунок 1) состоит из: *a* - кольцевого штатива с зажимом; *b* - пластины, распределяющей нагрев; *c* - колбы Эрленмейера с горлышком из спеченного стекла с шлифом 29/42; *d* – переходника с горлышка из спеченного стекла с шлифом 29/42 на 24/40; *e* – обратного холодильника Аллина со стеклянным горлышком с шлифом 24/40.

6.2 Аппарат с хроматографической колонкой, приведенный на рисунке 2 (описание деталей см. в 6.2.1 – 6.2.5).



a - кольцевой штатив с зажимом и круглодонной колбой вместимостью 25 см^3 или колбой Эрленмейера; *b* - насос-дозатор; *c* - герметичная стеклянная LC- колонка: *c1* - стеклянная колонка, *c2* - манжета; *c3* - диафрагма; *c4* - концевая пластинка; *c5* - трубная гайка/соединительная муфта и трубка; *d* - УФ-детектор с системой сбора данных (диапазон длины волны: 200 - 500 нм; разрешение: 0,1 нм); *e* - мерный цилиндр

Рисунок 2 – Хроматографическая колонка для разделения битума с помощью элюирования-адсорбции

6.2.1 LC-аппарат (рисунок 2) состоит из: *a* – кольцевого штатива с зажимом и круглодонной колбой вместимостью 25 см^3 или колбой Эрленмейера; *b* – насоса-дозатора; *c* – герметичной стеклянной LC-колонки, состоящей из: *c1* – стеклянной колонки, *c2* – манжеты, *c3* – диафрагмы, *c4* – концевой пластинки, *c5* – трубной гайки/соединительной муфты и трубки; *d* – УФ-детектора с системой сбора данных (диапазон длины волны: 200 - 500 нм, разрешение: 0,1 нм); *e* – мерного цилиндра.

6.2.2 УФ-детектор с системой сбора данных (рисунок 2)

УФ-детектор с системой сбора данных, пригодный для применения в жидкостной хроматографии или высокоэффективной жидкостной хроматографии, используемый для определения момента начала выхода фракции (по максимальному отклику), когда они элюируют из колонки.

6.2.3 Насос-дозатор (рисунок 2)

Поршень и поршневые камеры должны быть изготовлены из материалов, устойчивых к воздействию растворителей, используемых для проведения испытания. Диапазон расхода должен быть 0,1 – 5,0 см^3/мин с точностью ± 0,1 см^3/мин.

6.2.4 LC-колонка с водяной рубашкой

Закрытая стеклянная колонка для жидкостной хроматографии длиной 70 см, диаметром 1,5 см (объемом 124 см^3). LC-колонка представляет собой закрытую колонку с концевыми пластинками, содержащими мембраны, пропускающие растворитель, и отверстиями диаметром 6,35 мм (1/4 дюйма) для установки фитингов трубок.

6.2.5 Охлаждающий/нагревающий термостат

Охлаждающий/нагревающий термостат, поддерживающий температуру от 0 °С до 100 °С с точностью ± 0,1 °С, с циркуляцией воды через водяную рубашку LC-колонки, обеспечиваемой шлангом высокого давления внутренним диаметром 15,9 мм (5/8 дюйма)

6.3 Оборудование

6.3.1 Вспомогательное оборудование

Вспомогательное оборудование – вытяжной шкаф, источник вакуума, источник азота, источник холодной воды, продутая азотом вакуумная сушильная печь, ротационный испаритель растворителя (с водяной и масляной баней), испаритель с током газообразного азота с нагревающей водяной баней.

6.3.2 Колбы Эрленмейера вместимостью 25 и 500 $см^3$ со стеклянной пробкой.

6.3.3 Грушевидные колбы.

6.3.4 Мерный цилиндр.

6.3.5 Воронка Бюхнера из фриттованного стекла вместимостью 60 – 100 $см^3$ (средней пористостью 10 – 15 мкл по ASTM).

6.3.6 Колба для отсасывания вместимостью 1 – 2 $дм^3$.

6.3.7 Промывочные бутылки из политетрафторэтилена вместимостью 0,5 $дм^3$.

6.3.8 Аналитические весы с пределом взвешивания до 250 г, с точностью ± 0,0001 г.

6.3.9 Электрическая плитка для перемешивания и нагревания.

6.3.10 Флаконы из боросиликатного стекла для образцов вместимостью 25 и 50 $см^3$ чистые, с крышками с тефлоновым покрытием.

6.3.11 Маленькие стеклянные воронки.

6.3.12 Маленькая тефлоновая или устройчивая к воздействию растворителя воронка.

6.3.13 Тефлоновые муфты для горлышек колб размером 24/40 и 29/42.

6.3.14 Армированный шланг высокого давления внутренним диаметром 15,9 мм (5/8 дюйма).

6.3.15 Прозрачные трубки, устойчивые к воздействию органических растворителей, внутренним диаметром 1,59 мм (1/16 дюйма) и наружным диаметром 3,17 мм (1/8 дюйма).

6.3.16 Фитинги для трубок – стандартная гайка наружным диаметром 6,35 мм (1/4 дюйма) с отверстием для трубки наружным диаметром 3,17 мм (1/8 дюйма) и соединительной муфтой длиной 3,17 мм (1/8 дюйма).

7 Абсорбенты и реактивы

7.1 Оксид алюминия[1)] для хроматографии CG-20, прокаленный при температуре 425 °С в течение 16 ч, хранящийся в вакуумном эксикаторе в герметичных бутылках

3 – 5 ч.

7.2 Чистота реактивов

При подготовке образцов и проведении испытаний используют реактивы для высокоэффективной жидкостной хроматографии. Если нет других указаний, считают, что все реактивы соответствуют спецификации Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества[2)]. Могут быть использованы реактивы других классов, если будет установлено, что реактив имеет достаточно высокую чистоту и при его использовании не снижается точность определения.

7.3 Реактивы

7.3.1 Изооктан (2,2,4-триметилпентан) для высокоэффективной жидкостной хроматографии с содержанием воды 0,01 %.

7.3.2 *н*-Гептан для высокоэффективной жидкостной хроматографии с содержанием воды 0,01 %.

7.3.3 Метанол для высокоэффективной жидкостной хроматографии с содержанием воды 0,01 %.

7.3.4 Толуол для высокоэффективной жидкостной хроматографии с содержанием воды 0,001 %.

7.3.5 Трихлорэтилен класса Американского химического общества с содержанием воды 0,02 %, температурой кипения от 86,5 °С до 87,5 °С.

[1)] Доступен в EMD Chemicals, Inc., P.O. Box 70, 480 Democrat Road, Gibbstown, NJ 08027 (Product Code AX0612), CAS Number:1344-28-1, 2.5 kg Chromatographic Grade Alumina (Al2O3) 80-200 mesh CAS 1344-28-1, Cat # EM-AXO612-3.

[2)] Химические реактивы по спецификации Американского химического общества (Американское химическое общество, Вашингтон, округ Колумбия). Для предложений по испытаниям реактивов, отсутствующих в перечне Американского химического общества, см. ежегодник стандартов лабораторных реактивов, BDH ООО, Пул, Дорсет, Великобритания и в Фармакопее США и Национальном формуляре, США фармакопейная Конвенция, Inc (USPC) , Роквилл, штат Мэриленд.

8 Меры предосторожности

8.1 Большинство органических растворителей, используемых в настоящем методе, огнеопасно и в некоторой степени токсично. Паспорта безопасности MSDS можно получить у поставщика. С растворителями следует обращаться осторожно и только в хорошо проветриваемых местах, таких как вытяжной шкаф. Все рабочие зоны должны быть изолированы от искр, огня или других источников высокой температуры.

9 Разделение битума на асфальтены и петролены (мальтены)

9.1 Представительные образцы битума, не содержащие посторонних веществ, должны быть отобраны в соответствии с ASTM D 140. Образцы для испытаний можно охлаждать для облегчения дробления или нагревать для облегчения переливания.

Предупреждение – Не допускается нагревать образцы более чем на 50 °С выше ожидаемой температуры размягчения материала, которая составляет приблизительно 100 °С.

9.2 Переносят 2,000 г битума с точностью до 0,001 г во взвешенную колбу Эрленмейера вместимостью 500 $см^3$ и записывают массу битума $М_{битум}$. Охлаждают образец битума, если его нагревали для налива, перед добавлением изооктана в соотношении 100 $см^3$ растворителя на 1 г образца. К образцу битума в колбе Эрленмейера вместимостью 500 $см^3$ добавляют (200,0 ± 0,1) $см^3$ изооктана для высокоэффективной жидкостной хроматографии.

9.3 В вытяжном шкафу размерами, позволяющими разместить аппаратуру и вспомогательное оборудование, используемые для выполнения этой процедуры, собирают аппарат с противотоком в соответствии с рисунком 1. В колбу Эрленмейера вместимостью 500 $см^3$ с раствором образца устанавливают мешалку. Помещают колбу Эрленмейера вместимостью 500 $см^3$ на плитку для перемешивания и нагревания. Вставляют обратный холодильник Аллина в горлышко колбы Эрленмейера (примечание 1). Закрепляют горлышко колбы Эрленмейера и обратного холодильника Аллина зажимами к кольцевому штативу или лабораторному кронштейну в вытяжном шкафу. Подключают обратный холодильник Аллина к источнику холодной воды с помощью шланга высокого давления внутренним диаметром 15,9 мм (5/8 дюйма) и закрепляют хомутами все соединения.

Примечание 1 - Помещают тефлоновые муфты для горлышек колб между фитингами из спеченного стекла для обеспечения легкой разборки аппарата.

9.4 Медленно нагревают раствор образца битума на плитке для перемешивания и нагревания до начала обратного течения раствора. Поддерживают температуру раствора вблизи точки кипения изооктана (99 °С). После начала обратного течения раствора медленно перемешивают содержимое колбы. Перемешивают содержимое колбы Эрленмейера вместимостью 500 $см^3$ в течение 1 – 2 ч до исчезновения видимых нерастворенных частиц битума со стенок колбы. После полного растворения образца перемешивают раствор с обратным течением еще 1 ч (примечание 2).

Примечание 2 - Обычно достаточно 2 ч для растворения измельченного битума. При сквозняках или испытании модифицированных битумов время растворения может быть увеличено до 3 ч.

9.5 После нагревания при перемешивании в течение 2 – 3 ч выключают нагревательный элемент плитки и охлаждают образец, перемешивая. Продолжают перемешивать охлажденный раствор образца в течение дополнительных 2 ч после охлаждения, затем прекращают перемешивание, снимают обратный холодильник Аллина, закрывают колбу пробкой и выдерживают раствор образца до фильтрации в течение

2 ч (примечание 3).

Примечание3 – После завершения нагревания и перемешивания промывают аппарат изооктаном объемом 10–20 $см^3$, наливая растворитель в верхнюю часть холодильника с помощью промывочной бутылки.

9.6 Помещают воронку Бюхнера из пористого стекла (вместимостью 60 $см^3$, средней пористостью 10–15 мкл по ASTM) на всасывающую колбу вместимостью

1 $дм^3$ с фильтрационным кольцом. Присоединяют всасывающую колбу к источнику вакуума с холодной ловушкой шлангом высокого давления хомутами и закрепляют всасывающую колбу на кольцевом штативе зажимом. Перед фильтрацией определяют массу воронки Бюхнера из фриттованного стекла.

9.7 Фильтруют раствор образца битума, подготовленный по 9.2 - 9.5, количественно перенося его из колбы Эрленмейера в воронку Бюхнера, вставленную в колбу для отсасывания, подсоединенную к вакууму.

9.8 Количественно переносят отфильтрованный раствор, используя стеклянную воронку, в грушевидную колбу вместимостью 1 $дм^3$, закрепленную в кольцевом штативе (этот раствор содержит первую часть петроленов, растворенных в изооктане). Помещают грушевидную колбу вместимостью

1 дм^3 на ротационный испаритель и испаряют изооктан из петроленовой фракции. Возвращают воронку Бюхнера из фриттованного стекла во всасывающую колбу.

9.9 Промывают оставшиеся в колбе Эрленмейера асфальтены 100 см^3 изооктана. Помещают колбу Эрленмайера вместимостью 500 см^3 на плитку для перемешивания и нагревания и осторожно нагревают, помешивая содержимое колбы в течение приблизительно 30 мин для выпаривания оставшихся растворимых материалов в асфальтеновой фракции. Охлаждают раствор и выдерживают в течение 1 – 2 ч. Количественно переносят его из колбы Эрленмейера в воронку Бюхнера, вставленную в колбу для отсасывания, подсоединенную к вакууму для фильтрования асфальтенов. В конце переливания вымывают изооктаном оставшиеся вещества из колбы Эрленмейера вместимостью 500 см^3 в воронку Бюхнера из фриттованного стекла, используя промывочную бутылку. Далее используют пустую колбу Эрленмейера для проведения процедур по 9.15.

9.10 Продолжают промывать асфальтены на фильтре дополнительным количеством изооктана из промывочной бутылки, пока жидкость, вытекающая из фильтра, не станет бесцветной.

Примечание 4 - При выполнении этой процедуры необходимо следить за тем, чтобы осадок на фильтре не высыхал и не трескался. Асфальтены должны быть смоченными изооктаном для обеспечения плотного прилегания осадка на фильтре к поверхности воронки.

9.11 Когда элюат, вытекающий из фильтра, станет бесцветным, прекращают промывание и позволяют оставшемуся раствору стечь из фильтра так, чтобы осадок на фильтре высох и растрескался, затем отсоединяют вакуум.

9.12 Количественно переносят элюат из колбы для отсасывания в грушевидную колбу вместимостью 1 дм^3, содержащую петролены, которые были выделены при фильтрации осадка (9.7 и 9.8). Помещают грушевидную колбу на ротационный испаритель и выпаривают раствор петроленов в изооктане до объема 10 – 15 см^3. Количественно переносят концентрированный раствор в боросиликатный флакон вместимостью 50 см^3 с завинчивающейся крышкой. Выпаривают оставшийся изооктан, содержащийся в концентрированном растворе петроленов, поместив флакон в разогретый до температуры 35 °С испаритель с током азота на 24 – 48 ч.

9.13 После выпаривания растворителя вынимают образец петроленов из испарителя азота и затем высушивают до постоянной массы на ротационном испарителе с масляной баней (применяя вакуум 22 мм рт. ст. при температуре 120 °С в течение 30 мин – 1 ч). Записывают массу выделенных петроленов $M_{\text{пертолены}}$. Продувают флакон азотом или аргоном и помещают в защищенное от света место на длительный срок.

9.14 Устанавливают воронку Бюхнера из фриттованного стекла с асфальтенами на фильтре, подготовленную по 9.9 - 9.11, вертикально на колбу Эрленмейера вместимостью 1 дм^3. Помещают колбу с воронкой Бюхнера в вакуумную печь, продуваемую азотом и нагретую до температуры 80 °С. Продувают печь азотом и затем подсоединяют к печи полный вакуум. Сушат асфальтены в течение 2 – 3 ч или до достижения постоянной массы воронки Бюхнера из фриттованного стекла с асфальтенами. Регистрируют массу выделенных асфальтенов $M_{\text{асфальтены}}$, вычитая массу воронки Бюхнера из фриттованного стекла. Количественно переносят сухие асфальтены из воронки Бюхнера во взвешенный флакон из боросиликатного стекла вместимостью 25 см^3 с завинчивающейся крышкой. Взвешивают флакон с содержимым, вычитают массу флакона и регистрируют массу сухих асфальтенов $M_{\text{асфальтены (сухие)}}$. Продувают флакон азотом или аргоном и помещают в защищенное от света место на длительный срок.

9.15 Взвешивают второй флакон из боросиликатного стекла вместимостью 50 см^3 с завинчивающейся крышкой. Ополаскивают толуолом объемом 10 – 20 см^3 из промывочной бутылки стенки и стеклянный припой колбы Эрленмейера вместимостью 500 см^3, которая была отложена в 9.9, для растворения веществ, которые могли остаться на стенках колбы. Количественно переносят раствор оставшихся веществ в флакон из боросиликатного стекла вместимостью 50 см^3 с завинчивающейся крышкой. Помещают флакон в испаритель с током азота, обогреваемый водяной баней (при температуре 35 °С) на 24 – 48 ч для испарения толуола. Переносят флакон на ротационный испаритель с масляной баней (применяя вакуум 22 мм рт. ст. при температуре 120 °С в течение 30 мин – 1 ч) и сушат образец до постоянной массы. Взвешивают флакон с содержимым, вычитают массу флакона и записывают массу остаточных асфальтенов $M_{\text{асфальтены (остаточные)}}$. Продувают флакон азотом или аргоном и помещают в защищенное от света место на длительный срок.

10 Аппарат для разделения петроленов (мальтенов) на три определенные фракции

10.1 Сборка аппарата с LC-колонкой (рисунок 2)

Устанавливают аппарат в вытяжном шкафу размерами, позволяющими разместить все необходимые детали аппарата.

10.2 Сборка насоса и колонки (рисунок 2)

Устанавливают хроматографическую колонку так, как показано на рисунке 2. Крепят LC-колонку зажимами к кольцевому штативу или лабораторному кронштейну, расположенному в вытяжном шкафу. Присоединяют насос-дозатор (с расходом от 0,1 до 10,0 $см^3$/мин) между колбами с пробой/растворителем, которые будут использованы для введения раствора с образцом и растворителя в LC-колонку, и нижней частью LC-колонки с помощью двух политетрафторэтиленовых трубок длиной 30,5 см (12 дюймов), внутренним диаметром 1,59 мм (1/16 дюйма) и наружным диаметром

3,17 мм (1/8 дюйма), оснащенных стандартным гайками наружным диаметром 6,35 мм (1/4 дюйма) и наконечниками. Прикрепляют одну политетрафторэтиленовую трубку длиной 30,5 см (12 дюймов) стандартной гайкой наружным диаметром 6,35 мм (1/4 дюйма) и наконечником к впускной стороне насоса. Прикрепляют вторую политетрафторэтиленовую трубку длиной 30,5 см (12 дюймов) к выпускной стороне насоса и впускной стороне LC-колонки с помощью других стандартных гаек наружным диаметром

6,35 мм (1/4 дюйма) и наконечником.

10.3 УФ-детектор с системой сбора данных (рисунок 2)

Устанавливают УФ-детектор между выпускным портом LC-колонки (расположенном в верхней части концевой пластинки колонки) и приемниками элюата (градуированными цилиндрами), используя дополнительные трубки и фитинги, присоединяемые к УФ-детектору и LC-колонке.

10.4 Аппарат для циркуляции охлажденной воды

Устанавливают аппарат для циркуляции охлажденной воды между впускным отверстием воды (нижний штуцер) водяной рубашки LC- колонки и выпускным отверстием водяной рубашки LC-колонки (верхний штуцер), используя шланг высокого давления внутренним диаметром 15,9 см (5/8 дюйма); обеспечивают прочность всех точек соединения с помощью муфт.

11 Разделение петроленов (мальтенов) на фракции насыщенных, нафтеновых ароматических и полярных ароматических углеводородов

11.1 Готовят пробу раствора петроленов (мальтенов), перенося

(1,0000 ± 0,0001) г петроленов, подготовленных по разделу 9, во взвешенную колбу Эрленмейера вместимостью 25 $см^3$ с пробкой (примечание 5). Добавляют

(10,0 ± 0,1) $см^3$ *н*-гептана для высокоэффективной жидкостной хроматографии в колбу, закрывают колбу пробкой и растворяют петролены в течение 3 – 5 ч при температуре окружающей среды 25 °С. Растворение пробы петроленов можно ускорить, осторожно перемешивая пробу на водяной бане при температуре 40 °С – 50 °С в течение 30 – 40 мин.

Примечание 5 - Как правило, петролены (мальтены) более мягкие, чем битум, из которого они были получены, и могут быть перенесены с помощью шпателя.

11.2 Наполняют трубку длиной 70 см и диаметром 1,5 см прокаленным оксидом алюминия (7.1), снимая верхнюю концевую пластину колонны и медленно насыпая с помощью небольшой тефлоновой воронки оксид алюминия в верхнюю часть колонки. Периодически постукивают по поверхности колонки пробковым кольцом для уплотнения набивки оксида алюминия. Колонка объемом 124 $см^3$ должна вмещать 110 г прокаленного оксида алюминия, плотность сухой набивки которого составляет 0,90 г/$см^3$.

11.3 В таблице 1 и сноске *А*) указан порядок выбора размера колонки, массы оксида алюминия и объема растворителя для элюирования на основе исходной массы образца, который должен быть разделен, учитывая 1,0 %-ную загрузку образца (т. е. масса образца на массу оксида алюминия).

Таблица 1 – План разделения

Объем сырья для колонки		Объем элюента/фракция	
Растворитель для элюирования [A]	Объем, $см^3$	Элюируемая фракция	Объем, $см^3$ [B]
н-Гептан	150	Насыщенные углеводороды	183
Толуол	33		
Толуол	67	Нафтеновые ароматические соединения	142
Метанол/толуол 50/50	75		
Трихлорэтилен	150	Полярные ароматические соединения	150
Жидкость, заполняющая колонку	–		

[A] Данный метод может быть линейно масштабирован для разделения пробы бóльших размеров. Объемы растворителей, перечисленных в настоящей таблице, характерны для разделения образца массой 1,0 г, загруженного в колонку при загрузке 1 % массы пробы на массу набивки стационарной фазы колонки (оксид алюминия – 100 г). Таким образом, удвоение, утроение и т. д. размера пробы потребует удвоения, утроения и т. д. массы оксида алюминия и объемов растворителей для элюирования, перечисленных в настоящей таблице.

[B] Приблизительные объемы элюентов на границах разделения фракций могут быть скорректированы, значения времени удерживания могут меняться.

11.4 Разделение петроленов на три фракции начинают с закачивания *н*-гептана вверх по колонке для предварительного смачивания наполнителя. Как только растворитель начнет элюироваться из колонки (требуется приблизительно 70 $см^3$ для полного смачивания колонки) его собирают в мерный цилиндр вместимостью 10 $см^3$. Устанавливают расход 3,0 $см^3$/мин по определению времени изменения объема растворителя, элюирующегося из колонки, с помощью секундомера. После установления скорости потока в колонке заменяют мерный цилиндр вместимостью 10 $см^3$ на мерный цилиндр вместимостью 100 $см^3$ для сбора излишков растворителя до введения образца в колонку. Включают охлаждающий/нагревающий термостат непосредственно после начала введения смачивающего растворителя (*н*-гептана) в колонку. Устанавливают температуру водяной бани охлаждающего/нагревающего термостата 25 °С (77 °F) и стабилизируют температуру колонки во время предварительного смачивания.

11.5 После предварительного смачивания колонки устанавливают рекомендуемое значение расхода, стабилизируют температуру колонки и вводят раствор петроленов (11.1) в колонку из колбы Эрленмейера вместимостью 25 $см^3$, вставляя конец трубки ввода (присоединенной ко входу насоса-дозатора) в колбу с раствором образца. Закрепляют конец трубки в колбе с помощью кольцевого штатива или лабораторного кронштейна (примечание 6). Насосом закачивают раствор образца в колонку, после введения последней порции раствора промывают колбу Эрленмейера и конец трубки из подходящей бутылки приблизительно 5 – 10 $см^3$ *н*-гептана для введения в колонку всего образца. Заменяют мерный цилиндр вместимостью 100 $см^3$ у сборного конца колонки на мерный цилиндр вместимостью 500 $см^3$ для сбора элюента, содержащего фракцию насыщенных углеводородов. Определение границы разделения элюирующихся фракций требует пристального внимания, особенно в период сбора фракций насыщенных и нафтеновых ароматических соединений.

Примечание 6 - Колбу с раствором образца закрепляют в кольцевом штативе под углом 30 °. Заборную трубку с зажимом для термометра закрепляют в колбе так, чтобы конец трубки был внутри колбы и удерживался в самой низкой точке колбы.

11.6 Одновременно с началом введения раствора пробы в колонку активируют УФ-детектор (примечание 7) и отслеживают изменение поглощения на длинах волн 350 и 400 нм в зависимости от времени (рисунок 3).

Примечание 7 - Настоящая методика обеспечивает общую отправную точку для появления нафтеновых ароматических и полярных ароматических фракций на основе их значений времени удержания при измерении по отношению к точке ввода пробы, если разделение материалов, полученных из разных источников сырья, необходимо для сравнения.

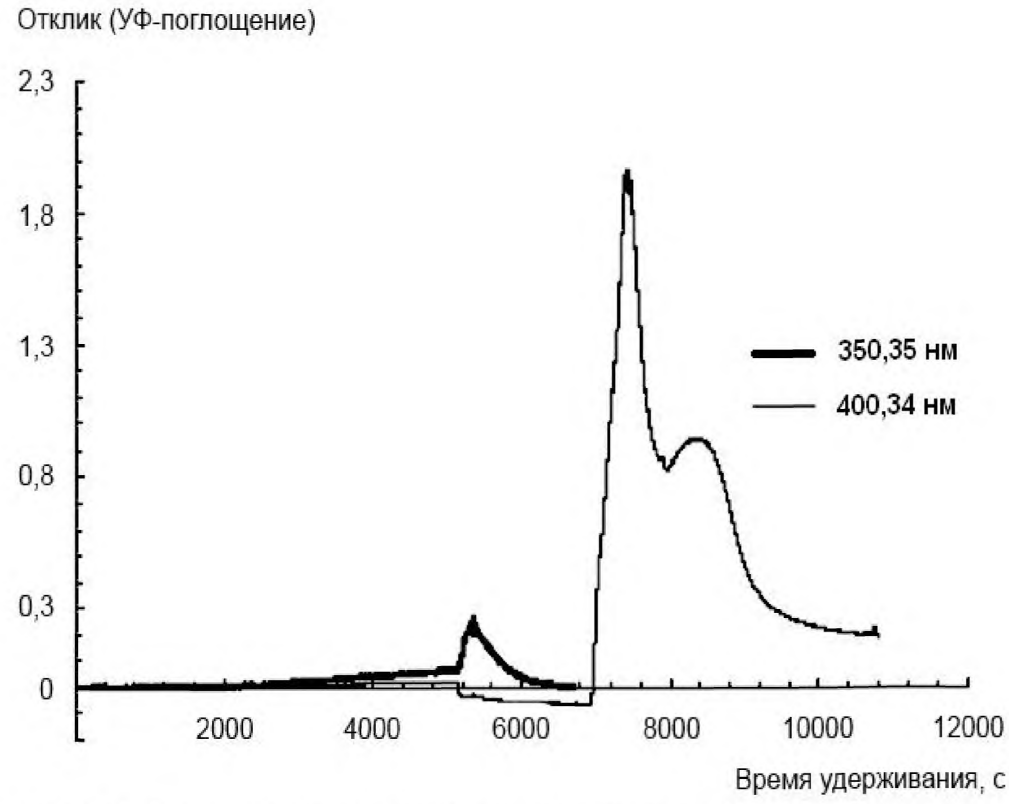


Рисунок 3 – Хроматограмма, показывающая пики удерживания фракций нафтеновых ароматических и полярных ароматических соединений

11.7 После введения образца в колонку временно отключают насос и меняют колбу Эрленмейера вместимостью 50 см^3, в которой содержался раствор образца с первым элюентом (*н*-гептаном) для высокоэффективной жидкостной хроматографии (см. **предупреждение** ниже) на градуированную колбу Эрленмейера вместимостью

500 см^3. Закрепляют колбу, содержащую растворитель для элюирования, в кольцевом штативе или лабораторном кронштейне, затем помещают конец отбирающей трубки в колбу (т. е. закрепляют трубку с зажимом для термометра, чтобы удержать ее в колбе), затем вновь включают насос. На протяжении всей процедуры разделения отмечают уменьшение объема растворителей, перекачиваемых из градуированной колбы Эрленмейера вместимостью 500 см^3, и последующее увеличение объемов элюентов, которые собирают в градуированные цилиндры для оценки объемов растворителей, введенных в колонку. До введения растворителя в колонку рекомендуется, чтобы градуированная колба Эрленмейера вместимостью 500 см^3 была заполнена избыточным объемом растворителя, необходимого для элюирования данной фракции. Например, элюирование насыщенных углеводородов требует приблизительно 183 см^3 растворителя (150 см^3 *н*-гептана и 33 см^3 толуола). Для контролирования сбора растворителя заполняют *н*-гептаном градуированную колбу Эрленмейера вместимостью 500 см^3 до отметки 500 см^3 и отмечают снижение объема растворителя до того, как 150 см^3 растворителя будет откачано из колбы. Временно отключают насос и меняют колбу с *н*-гептаном на вторую градуированную колбу Эрленмейера вместимостью 500 см^3, заполненную до отметки 500 см^3 толуолом. Снова включают насос и отмечают момент, когда из колбы будет откачано приблизительно 33 см^3 толуола. Это указывает на то, что фракция насыщенных углеводородов собрана успешно. Вводят новые растворители в колонку в соответствии с порядком, указанным в таблице 1.

Предупреждение – Не следует допускать высыхание наполнителя колонки из-за отсутствия растворителя, закачиваемого в колонку.

11.8 Фракция насыщенных соединений будет элюирована, как только 150 см^3 *н*-гептана и 33 см^3 толуола будут введены в колонку. Границу разделения между насыщенной и нафтеновой ароматическими фракциями определяют по движению флуоресцентной полоски (и слабого обесцвечивания оксида алюминия до коричневатого цвета, совпадающего с флуоресцентной полоской), используя свет люминесцентной лампы с длиной волны 366 нм, направленный на колонку. Эта полоска будет

двигаться вверх по колонке после введения толуола (второго растворителя для элюирования) в колонку. Собирают элюент, содержащий насыщенные углеводороды, в мерный цилиндр вместимостью 500 $см^3$.

11.9 См. примечание 8. Когда флуоресцентная полоска будет приблизительно на 5,08 см ниже верха набивки оксида алюминия, меняют границу разделения для сбора фракции нафтеновых ароматических соединений. Полное введение 100 $см^3$ толуола и последующее введение 75 $см^3$ смеси толуола с метанолом в соотношении

50 : 50 выделит фракцию нафтеновых ароматических соединений и начнет движение полярных ароматических углеводородов вверх по колонке. Собирают фракцию нафтеновых ароматических соединений в мерный цилиндр вместимостью 250 $см^3$.

11.10 См. примечание 8. Элюент, содержащий фракцию насыщенных углеводородов, – светлого цвета, элюент, содержащий нафтеновую ароматическую фракцию, – желтого цвета. Граница разделения между фракциями нафтеновых ароматических и полярных ароматических соединений более заметна, чем граница разделения между фракциями насыщенных и нафтеновых ароматических соединений, что отмечается по появлению темной полосы, движущейся по колонке ниже флуоресцентной полоски и темному непрозрачному элюату, выходящему из колонки. Отмечают границу разделения между фракциями нафтеновых ароматических и полярных ароматических углеводородов, как только темная полоса достигает самой верхней части набивки оксида алюминия. Трубки, используемые для сбора элюента, должны быть чистыми, чтобы, как только появляется темная полоса, представляющая полярные ароматические вещества, переключиться на третий мерный цилиндр. Собирают фракцию полярных ароматических соединений в мерный цилиндр вместимостью 250 $см^3$.

Примечание 8 – Определение границ разделения может быть дополнительно проверено с использованием УФ-детектора, за исключением фракции насыщенных соединений, которые не обнаруживаются в УФ-свете. Как показано на рисунке 3, первый пик представляет элюирование фракции нафтеновых ароматических соединений, которые обнаруживают при длине волны 350 нм, второй пик представляет элюирование фракции полярных ароматических углеводородов, который обнаруживают при длине волны 400 нм. Границы разделения могут быть определены непосредственно после наблюдения начала быстрого увеличения УФ-поглощения сигнала после элюирования фракции нафтеновых ароматических соединений.

11.11 Получают три фракции, количественно переносят по отдельности каждый из трех растворов элюентов из градуированных цилиндров в грушевидную колбу вместимостью 1 $дм^3$, закрепленную в кольцевом штативе. Переносят грушевидную колбу на ротационный испаритель и отгоняют весь раствор, пока в колбе не останется 10 – 15 $см^3$ растворителя для получения жидкого концентрата. Количественно переносят каждый концентрат во взвешенный боросиликатный флакон вместимостью 25 $см^3$ с завинчивающейся крышкой. Удаляют оставшийся растворитель, присутствующий в каждом концентрате, помещая флаконы на подогретый до 35 °С испаритель с током азота на 24 – 48 ч. После удаления растворителя вынимают образцы из испарителя, затем сушат каждый образец до постоянной массы в масляной ванне ротационного испарителя (применяя вакуум 22 мм рт. при температуре 120 ° С в течение 30 мин –

1 ч). Охлаждают образцы, вычитают массу флаконов и записывают массу каждой фракции: M_S – масса насыщенных углеводородов, M_{NA} – масса ароматических нафтеновых углеводородов, M_{PA} – масса полярных ароматических веществ.

12 Отчет

12.1 Вычисляют содержание, % масс., каждой собранной фракции и общего извлеченного материала, основанное на массе исходного образца $M_{битум}$ по формулам:

$$M_{асфальтены\ (сухие)} + M_{асфальтены\ (остаточные)} = M_{асфальтены}; \quad (1)$$

$$\left(\frac{M_{асфальтены}}{M_{битум}}\right)100 + \left(\frac{M_{петролины}}{M_{битум}}\right)100 = битум\ (выделенный); \quad (2)$$

$$\left(\frac{M_S}{M_{петролины}}\right)100 + \left(\frac{M_{NA}}{M_{петролины}}\right)100 + \left(\frac{M_{PA}}{M_{петролины}}\right)100 = петролины\ (выделенные); \quad (3)$$

$$\left(\frac{M_S}{M_{битум}}\right)100 + \left(\frac{M_{NA}}{M_{битум}}\right)100 + \left(\frac{M_{PA}}{M_{битум}}\right)100 + \left(\frac{M_{асфальтены}}{M_{битум}}\right)100 = общее, \quad (4)$$

где $M_{асфальтены\ (сухие)}$ – масса высушенных выделенных асфальтенов, г;
$M_{асфальтены\ (остаточные)}$ – масса выделенных остаточных асфальтенов, г;
$M_{асфальтены}$ – масса выделенных асфальтенов, г;
$M_{битум}$ – масса битума, который нужно разделить, г;
$M_{петролины}$ – масса выделенных петроленов, г;
M_S – масса выделенных насыщенных веществ, г;
M_{NA} – масса выделенных нафтеновых ароматических веществ, г;
M_{PA} – масса выделенных полярных ароматических веществ, г.

12.2 Записывают массовые доли с точностью до 0,1 % масс.

13 Прецизионность и отклонение

13.1 Информация по точности и отклонению на данный момент отсутствует.

В таблице 2 приведены значения массовых долей асфальтенов, петроленов (мальтенов), насыщенных нафтеновых ароматических и полярных ароматических соединений, выделенных в одной лаборатории, при проведении испытаний 2 образцов битума АС-30, SHRP класса 64-22 из Боскана.

Таблица 2 – Анализ повторяемости (одна лаборатория), (дорожный битум АС30, SHRP класса 64-22 из Боскана)

Фракция	Массовая доля, %	
	Первый образец	Второй образец
Асфальтены	23,7	25,0
Мальтены	76,2	72,5
Восстановления битума, %	99,9	97,5
Насыщенные петролины	10,0	10,3
Нафтеновые ароматические соединения	31,0	30,1
Полярные ароматические соединения	54,0	57,3
Восстановления петролинов, %	96,6	97,8

13.2 Так как оценка прецизионности для настоящего стандарта не разработана, метод испытаний применяют только в исследовательских или информационных целях. Следовательно, настоящий стандарт не применяют для решения вопроса о принятии или отклонении материала при поставке.

Библиография

[1] Corbett, L. W., Composition of Asphalt Based on Generic Fractionation, Using Solvent Deasphaltening, Elution-Adsorption Chromatography, and Densimetric Characterization, Analytical Chemistry, Vol. 41, No. 4, 1969, pp. 576–579

[2] Corbett, L. W. and Petrossi, U., Differences in Distillation and Solvent Separated Asphalt Residua, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol. 17, No. 4, 1978, pp. 342–346

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование межгосударственного стандарта
ASTM D 140—09	IDT	ГОСТ 32268—2013 «Материалы битуминозные. Отбор проб»
Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов: - IDT — идентичный стандарт		

УДК 665.775.5:006.354 МКС 75.140 IDT

Ключевые слова: нефтяные битумы, метод разделения на четыре фракции

Подписано в печать 26.12.2016. Формат 60x84 1/8.
Усл. печ. л. 2,33. Тираж 9 экз. Зак. 53.

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