МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ EN 12916— 2012

НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции

(EN 12916:2006, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2013

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 Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 24 мая 2012 г. № 41)

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
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Настоящий стандарт идентичен европейскому региональному стандарту EN 12916:2006 Petroleum products — Determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates by high performance liquid chromatography method with refractive index detection (Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции).

Настоящий стандарт разработан на основе ГОСТ Р ЕН 12916—2008 «Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции».

Европейский региональный стандарт разработан СЕН.

Перевод с английского языка (en).

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

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным европейским региональным стандартам приведены в дополнительном приложении ДА.

Степень соответствия — идентичная (IDT)

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 19 июня 2013 г. № 173-ст межгосударственный стандарт введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2014 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, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2013

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

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 2
3 Термины и определения 2
4 Сущность метода 2
5 Реактивы и материалы 3
6 Аппаратура 3
7 Отбор проб 4
8 Подготовка аппаратуры 4
9 Калибровка 6
10 Проведение испытания 7
11 Обработка результатов 8
12 Представление результатов 9
13 Прецизионность 9
14 Отчет 10
Приложение А (справочное) Выбор и применение колонки 11
Библиография 12
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным европейским региональным стандартам 13

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции

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

Дата введения — 2014—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на дизельные топлива, которые могут содержать не более 5 % об. сложных метиловых эфиров жирных кислот (FAME) и нефтяные дистилляты диапазоном кипения от 150 °С до 400 °С, и устанавливает метод определения массовой доли моноароматических, диароматических и три+-ароматических углеводородов высокоэффективной жидкостной хроматографией с детектированием по коэффициенту рефракции.

Массовые доли полициклических ароматических углеводородов рассчитывают суммированием массовых долей отдельных групп диароматических и три+-ароматических углеводородов; общую массовую долю ароматических соединений рассчитывают по сумме индивидуальных групп ароматических углеводородов.

Серосодержащие, азотсодержащие и кислородсодержащие соединения могут мешать определению; моноолефины не влияют на результат определения в отличие от сопряженных ди- и полиолефинов, присутствие которых в продукте может изменить полученные результаты.

Характеристики прецизионности настоящего метода испытания были установлены для дизельных топлив как с FAME в качестве компонента смешения, так и без них с содержанием моноароматических углеводородов в диапазоне от 6 % масс. до 30 % масс.; диароматических углеводородов в диапазоне от 1 % масс. до 10 % масс.; три+-ароматических — от 0 % масс. до 2 % масс.; полициклических — от 1 % масс. до 12 % масс. и общего содержания ароматических соединений в диапазоне от 7 % масс. до 42 % масс.

Примечания

1 В настоящем стандарте термины «процент по массе» (% масс.) и «процент по объему» (% об.) применяют для характеристики соответственно массовой доли и объемной доли вещества.

2 Ароматические углеводороды условно определяют по времени удерживания на стандартной колонке для жидкостной хроматографии в сравнении со временем удерживания эталонных ароматических углеводородов. Количественные соответствия устанавливают путем независимого анализа смеси известного состава с использованием одного эталонного углеводорода для каждой группы ароматических углеводородов, причем этот углеводород не должен обязательно присутствовать в реальном образце. При использовании другой аппаратуры и другой методики классификация ароматических углеводородов по группам может оказаться иной.

Предупреждение — 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 стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил техники безопасности и охраны труда и здоровья персонала, а также определение пригодности нормативных ограничений до применения настоящего стандарта.

Издание официальное

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного документа, для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения).

EN ISO 1042 Laboratory glassware — One-mark volumetric flasks (Лабораторная посуда — Мерные колбы с одной меткой) (ISO 1042:1998)

EN ISO 3170 Petroleum liquids — Manual sampling (Нефтепродукты жидкие — Ручной отбор проб) (ISO 3170:2004)

EN ISO 3171 Petroleum liquids — Automatic pipeline sampling (Нефтепродукты жидкие — Автоматический отбор проб из трубопровода) (ISO 3171:1988)

EN ISO 4259:1995 Petroleum products — Determination and application of precision data in relation to methods of test (Нефтепродукты. Определение и применение данных прецизионности относительно методов испытания) (ISO 4259:1992/Часть 1:1993)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **неароматические углеводороды** (non-aromatic hydrocarbons): Соединения, имеющие более короткое время удерживания на заданной полярной колонке по сравнению с большинством моноароматических углеводородов.

3.2 **моноароматические углеводороды** (mono-aromatic hydrocarbons); МАУ: Соединения, имеющие большее время удерживания на заданной полярной колонке по сравнению с большинством неароматических углеводородов, но меньшее время удерживания по сравнению с большинством диароматических углеводородов.

3.3 **диароматические углеводороды** (di-aromatic hydrocarbons); ДАУ: Соединения, имеющие большее время удерживания на заданной полярной колонке по сравнению с большинством моноароматических углеводородов, но меньшее время удерживания по сравнению с большинством три+-ароматических углеводородов.

3.4 **три+-ароматические углеводороды** (tri+-aromatic hydrocarbons); Т+-АУ: Соединения, имеющие большее время удерживания на полярной колонке по сравнению с большинством диароматических углеводородов, но меньшее время удерживания по сравнению с хризеном.

3.5 **полициклические ароматические углеводороды** (polycyclic aromatic hydrocarbons); ПОЛИ-АУ: Сумма диароматических и три+-ароматических углеводородов.

3.6 **суммарные ароматические углеводороды** (total aromatic hydrocarbons): Сумма моноароматических, диароматических и три+-ароматических углеводородов.

Примечание — Все данные указывают на то, что наиболее важными составляющими каждой группы углеводородов являются следующие:

a) неароматические углеводороды: циклические и линейные алканы (нафтены и парафины), моноолефины (при наличии);

b) МАУ: бензолы, тетралины, инданы, высшие нафтенбензолы (например, октогидрофенантрены), тиофены, стиролы, сопряженные полиолефины;

c) ДАУ: нафталины, бифенилы, индены, флуорены, аценафтены, бензотиофены и дибензотиофены;

d) Т+-АУ: фенантрены, пирены, флуорантены, хризены, трифенилены, бензантрацены.

3.7 **сложные метиловые эфиры жирных кислот** (fatty acid methyl esters) FAME: Смесь сложных метиловых эфиров жирных кислот, как указано в стандарте [1].

4 Сущность метода

Образец определенной массы разбавляют гептаном, и известный объем полученного раствора вводят в высокоэффективный жидкостной хроматограф, снабженный полярной колонкой. Колонка обладает слабым сродством к неароматическим углеводородам, но обладает определенной селективностью в отношении ароматических углеводородов. Вследствие этого ароматические углеводороды разделяются в зависимости от числа ароматических колец, то есть на соединения МАУ, ДАУ и Т+-АУ.

Колонка соединена с дифференциальным рефрактометром, который детектирует различные соединения по мере их элюирования из колонки. Сигнал детектора непрерывно регистрируется системой накопления данных. Амплитуды сигналов, соответствующих ароматическим соединениям в образце, сравнивают с сигналами, полученными при анализе эталонных растворов. Это сравнение позволяет определить массовые доли в процентах МАУ, ДАУ и Т+-АУ в образце. Сумма массовых долей ДАУ и Т+-АУ в процентах соответствует массовой доле ПОЛИ-АУ в процентах. Сумма массовых долей МАУ, ДАУ и Т+-АУ соответствует общей массовой доле ароматических углеводородов в образце в процентах.

5 Реактивы и материалы

Примечание — Необходимо использовать реактивы и материалы наивысшей степени чистоты, а также реактивы квалификации «HPLC» (высокоэффективная жидкостная хроматография).

5.1 Циклогексан с массовой долей основного вещества не менее 99 %.

Примечание — Циклогексан может содержать бензол в качестве примеси.

5.2 Гептан квалификации чистый для хроматографии в качестве подвижной фазы.

Примечания

1 Изменения качества растворителя от партии к партии в отношении содержания воды, вязкости, коэффициента преломления и чистоты могут быть причиной непредвиденного поведения колонки. Сушка (например, пропускание через активные молекулярные сита типа 5А) и фильтрация подвижной фазы могут позволить уменьшить влияние следов примесей в растворителе.

2 Рекомендуется перед использованием подвергнуть подвижную фазу дегазации; это можно осуществить внутри установки или отдельно с помощью системы с гелием или под вакуумом, или в ультразвуковой ванне. Неудовлетворительная дегазация подвижной фазы может вызвать появление отрицательных пиков.

5.3 1-Фенилдодекан с массовой долей основного вещества не менее 98 %.

5.4 1,2-Диметилбензол (*о*-ксилол) с массовой долей основного вещества не менее 98 %.

5.5 Гексаметилбензол с массовой долей основного вещества не менее 98 %.

5.6 Нафталин с массовой долей основного вещества не менее 98 %.

5.7 Флуорен с массовой долей основного вещества не менее 98 %.

5.8 Фенантрен с массовой долей основного вещества не менее 98 %.

5.9 Дибензотиофен с массовой долей основного вещества не менее 95 %.

5.10 9-Метилантрацен с массовой долей основного вещества не менее 95 %.

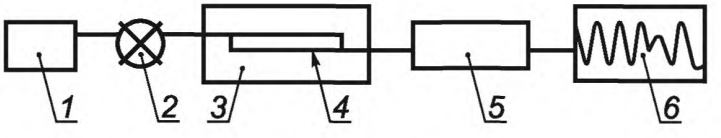
5.11 Хризен с массовой долей основного вещества не менее 95 %.

5.12 FAME (3.7).

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

6 Аппаратура

6.1 Жидкостный хроматограф (рисунок 1), укомплектованный высокоэффективной системой, обеспечивающей прокачивание подвижной фазы с расходом от 0,5 до 1,5 см^3/мин, с точностью более 0,5 % и пульсацией менее 1 % от верхнего предела шкалы, при условиях испытания, указанных в разделе 8.



1 — насос; *2* — устройство для инжектирования; *3* — нагревательный блок; *4* — колонка; *5* — рефрактометр; *6* — система сбора данных

Рисунок 1 — Схема жидкостного хроматографа

6.2 Устройство инжектирования (ввода) пробы, позволяющее регламентированно впрыскивать 10 мкл анализируемого раствора с точностью более 1 %.

Примечания

1 Вводить следует постоянные и равные объемы эталонного и анализируемого растворов. Если устройство для инжектирования с ручным или автоматическим вводом (с полным или частичным заполнением контура) используют правильно, оно удовлетворяет требованиям повторяемости. При использовании способа с частичным заполнением контура рекомендуется, чтобы вводимый объем был менее половины полного объема контура. При способе с наполнением контура до предела лучшие результаты достигают при наполнении его объемом, превышающим объем контура не менее чем в шесть раз.

Повторяемость инжектирования может быть проверена путем сравнения площадей пиков, полученных в результате четырехкратного ввода раствора для калибровки хроматографической системы (8.3).

2 Вводимые объемы, превышающие 10 мкл (в интервале от 3 до 20 мкл), могут быть использованы при условии, что они удовлетворяют требованиям повторяемости ввода, чувствительности и линейности (9.4) в отношении показателя преломления и разрешающей способности колонки (8.9).

6.3 Фильтр для пробы при необходимости (10.1) представляет собой микрофильтр пористостью 0,45 мкм или менее, химически инертный по отношению к углеводородным растворителям. Фильтр предназначен для задержания твердых частиц, возможно присутствующих в образце.

Примечание — Установлено, что фильтры PTFE подходят для проведения этого испытания.

6.4 Система колонок, состоящая из высокоэффективной жидкостной хроматографической (ВЭЖХ) колонки (колонок) из нержавеющей стали, заполненной неподвижной кремниевой фазой с аминогруппой (или амино/цианогруппой), с гранулами размером 3, 5 или 10 мкм, удовлетворяющей требованиям к разрешающей способности, приведенным в 8.6, 8.7 и 8.9. Выбор и использование соответствующей колонки — см. приложение А.

6.5 Устройство для регулирования температуры представляет собой нагревательный блок или систему с циркуляцией воздуха, или термостат для колонки ВЭЖХ, или любую другую систему с регуляцией температуры, например лабораторную установку искусственного климата, способную поддерживать температуру в интервале от (20 ± 1) °С до (40 ± 1) °С.

Примечание — Рефрактометр чувствителен как к плавным, так и к резким изменениям температуры элюента. Необходимо принять все меры для обеспечения постоянного температурного режима всей хроматографической системы. Температуру оптимизируют в зависимости от используемой неподвижной фазы.

6.6 Рефрактометр, пригодный для работы в интервале значений коэффициента рефракции от 1,3 до 1,6 с линейным откликом в интервале тарировки и выходным сигналом, который можно использовать для накопления данных.

Примечание — Если рефрактометр снабжен независимой системой регулирования температуры, рекомендуется установка температуры на том же уровне, что и температура термостата колонки.

6.7 Система накопления данных (компьютер или интегратор), совместимая с рефрактометром, позволяющая принимать данные с частотой 1 Гц и определять площадь пика и время удерживания. Система накопления данных должна также позволять проводить повторную обработку хроматограмм (для коррекции базовых линий и восстановления площадей пиков).

Примечание — Автоматизация детектирования пиков, идентификация и определение концентраций, исходя из площадей пиков, целесообразна, но не обязательна.

6.8 Мерные колбы вместимостью 10 и 100 $см^3$ класса А по EN ISO 1042.

6.9 Весы, обеспечивающие точность взвешивания ± 0,0001 г.

7 Отбор проб

При отсутствии других указаний, предписываемых техническими требованиями, отбор проб осуществляют в соответствии с EN ISO 3170 и EN ISO 3171 и/или в соответствии с требованиями национальных стандартов или правилами отбора проб испытуемого продукта.

8 Подготовка аппаратуры

8.1 Устанавливают и настраивают жидкостный хроматограф (6.1), устройство инжектирования пробы (6.2), колонку (6.4), рефрактометр (6.6) и систему накопления данных (6.7) в соответствии с инструкциями производителя. При использовании термостата для колонки ВЭЖХ (6.5) ее устанавлива-

ют внутри термостата. Температура устройства для инжектирования и раствора образца должна быть одинаковой, обычно это температура окружающей среды.

Примечание — Для обеспечения нормальной работы жидкостного хроматографа и его составляющих за ними необходим регулярный уход. Утечки или частичное засорение фильтров, фритты, инжекторных игл и вентилей может изменить расход раствора из инжектора и ухудшить показатели прецизионности.

8.2 Устанавливают постоянную скорость потока жидкой фазы в пределах от 0,8 до 1,2 см^3/мин и убеждаются в том, что кювета сравнения рефрактометра заполнена подвижной фазой (см. примечание). Температуру стабилизируют с помощью устройства для регулирования температуры.

Примечание — Для сведения дрейфа нуля прибора к минимуму необходимо убедиться в том, что кювета сравнения рефрактометра заполняется подвижной фазой, обеспечивая ее прохождение через кювету непосредственно перед анализом. Затем кювету сравнения следует перекрыть во избежание потерь за счет испарения или постоянно пропускать через нее подвижную фазу для компенсации потерь вследствие испарения. Рекомендуется установить оптимальный расход для того, чтобы свести к минимуму искажения вследствие высыхания, колебаний температуры или перепада давления в кювете сравнения; фактически это достигается путем обеспечения циркуляции подвижной фазы через кювету сравнения с расходом, составляющим одну десятую от расхода, проходящего через измерительную кювету.

8.3 Для приготовления стандартного раствора 1 для калибровки системы (СКС1) в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают с точностью $\pm$ 0,0001 г (1,0 $\pm$ 0,1) г циклогексана (5.1); (0,1 $\pm$ 0,01) г 1-фенилдодекана (5.3); (0,5 $\pm$ 0,05) г 1,2-диметилбензола (5.4); (0,1 $\pm$ 0,01) г гексаметилбензола (5.5); (0,1 $\pm$ 0,01) г нафталина (5.6); (0,05 $\pm$ 0,005) г дибензотиофена (5.9) и (0,05 $\pm$ 0,005) г 9-метилантрацена (5.10). Помещают колбу с ее содержимым в ультразвуковую ванну и выдерживают до тех пор, пока визуально не станет видно, что все компоненты растворились в смеси 1,2-диметилбензола/циклогексана. Удаляют колбу с раствором из ультразвуковой ванны и доводят до метки гептаном.

Примечание — На холоде (например, в холодильнике) в защищенном от света месте и тщательно герметизированной емкости СКС1 может храниться не менее года.

8.4 Для приготовления стандартного раствора 2 для калибровки системы (СКС2) в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают с точностью до 0,0001 г (0,4 $\pm$ 0,1) г FAME (5.12) и (0,04 $\pm$ 0,01) г хризена (5.11) и доводят до метки гептаном (5.2). Выдерживают раствор в ультразвуковой ванне при температуре 35 °С до тех пор, пока визуально раствор не будет гомогенным, без отложений хризена на дне.

Примечания

1 Было установлено, что 25 мин — время, достаточное для растворения всех компонентов.

2 На холоде (например, в холодильнике) в защищенном от света месте и тщательно герметизированной емкости СКС2 может храниться не менее года.

8.5 Когда условия работы стабилизируются, о чем можно судить по ровной горизонтальной базовой линии, инжектируют 10 мкл СКС1 (8.3). Убеждаются, что дрейф базовой линии в течение одного ВЭЖХ-анализа не превышает 1 % высоты пика циклогексана.

Примечание — Дрейф базовой линии, превышающий 1 %, указывает на присутствие неполадок регулирования температуры в системе колонки и рефрактометра и/или на элюирование какого-либо вещества из колонки.

8.6 Убеждаются в том, что все компоненты СКС1 элюируют в следующем порядке: циклогексан, фенилдодекан, 1,2-диметилбензол, гексаметилбензол, нафталин, дибензотиофен и 9-метилантрацен.

8.7 Убеждаются в том, что составляющие СКС1 четко разделены (рисунок 2).

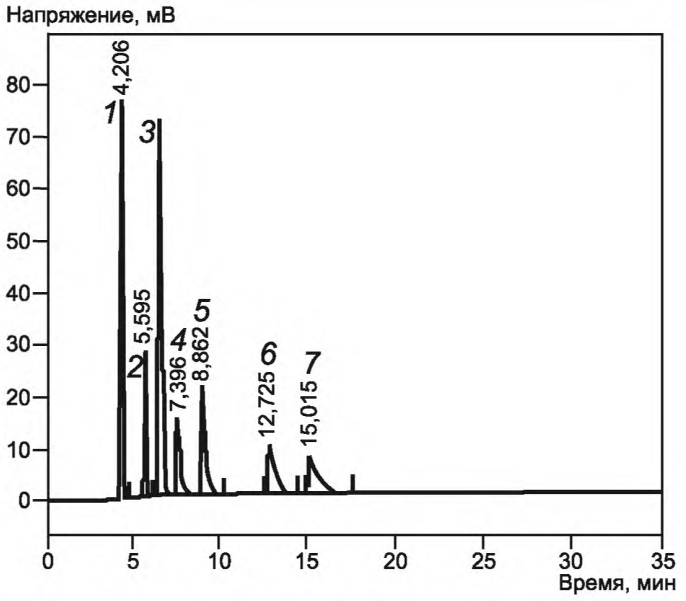
8.8 Измеряют значения времени удерживания пиков циклогексана, фенилдодекана, 1,2-диметилбензола, гексаметилбензола, дибензотиофена и 9-метилантрацена, используя систему сбора данных.

8.9 Убеждаются в том, что разрешающая способность между циклогексаном и 1,2-диметилбензолом находится в пределах 5,7—10 (11.2).

8.10 Рассчитывают отрезки времени с использованием формул, приведенных в 11.3.

8.11 Следят за тем, чтобы раствор СКС2 был гомогенным (8.4), затем вводят 10 мкл СКС2 и проверяют, как элюирует пик хризена — перед первым пиком FAME или вместе с ним.

Обеспечивают, чтобы время удерживания пика хризена было больше времени удерживания пика 9-метилантрацена.



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

Рисунок 2 — Хроматограмма стандартного раствора 1 (СКС1) для калибровки системы

Примечание — Перед проведением испытаний на новой колонке, после периода простоя или перед анализом образцов с FAME испытывают колонку с СКС2 для проверки ее работоспособности.

9 Калибровка

9.1 Готовят четыре калибровочных раствора A, B, C и D с точно известными концентрациями, приблизительные значения которых указаны в таблице 1, для чего в мерные колбы с точностью 0,0001 г взвешивают соответствующие соединения и доводят до метки гептаном (5.2).

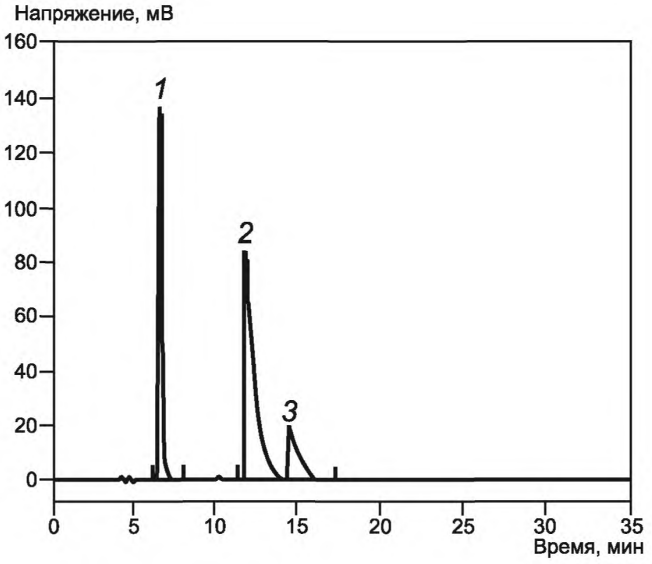
Примечание — Калибровочные растворы сохраняют свойства не менее 6 месяцев при хранении в тщательно укупоренных контейнерах (например, в мерных колбах вместимостью 100 см^3) на холоде в защищенном от света месте (например, в холодильнике).

Таблица 1 — Концентрации компонентов калибровочных растворов

Калибровочный раствор	1,2-Диметилбензол, г/100 см^3	Флуорен, г/100 см^3	Фенантрен, г/100 см^3
A	4,0	2	0,4
B	1,0	1,0	0,2
C	0,25	0,25	0,05
D	0,05	0,02	0,01

9.2 Когда условия работы стабилизируются (8.5), вводят 10 мкл калибровочного раствора A. Записывают хроматограмму и измеряют площадь пика для каждого ароматического соединения калибровочного раствора (рисунок 3).

9.3 Повторяют процедуру по 9.2 для других калибровочных растворов B, C и D. Если площадь пика фенантрена в калибровочном растворе D слишком мала, чтобы ее точно измерить, готовят новый калибровочный раствор D$^+$ с более высокой концентрацией фенантрена, например 0,02 г/100 см^3, и повторяют испытание по 9.2.



1 — 1,2-диметилбензол; *2* — флуорен; *3* — фенантрен

Рисунок 3 — Хроматограмма калибровочного раствора А

9.4 Строят график зависимости рассчитанной площади от концентрации (г/100 см^3) для каждого ароматического соединения в растворе, то есть для метилбензола, флуорена и фенантрена. Калибровочные кривые должны быть линейными с коэффициентом корреляции не менее 0,999, и отклонение точки их пересечения с осью ординат от начала координат должно быть в интервале ± 0,01 г/100 см^3.

Примечание — Для построения указанных калибровочных кривых может быть использована система обработки данных или компьютер.

10 Проведение испытания

10.1 В мерной колбе вместимостью 10 см^3 взвешивают от 0,9 до 1,1 г образца с точностью 0,001 г и доводят гептаном (5.2) до метки. Энергично встряхивают колбу для перемешивания. Дают раствору постоять в течение 10 мин и, если необходимо, используют фильтр для удаления нерастворимых веществ (6.3).

Для образцов, в которых концентрация одной или более групп ароматических углеводородов выходит за пределы концентраций калибровочных растворов, готовят более концентрированные (2 г/10 см^3) или более разбавленные (0,5 г/10 см^3) растворы образцов.

Примечание — Использование коэффициента разбавления, отличного от предложенного, может изменить время удерживания и результат вычисления содержания углеводородов.

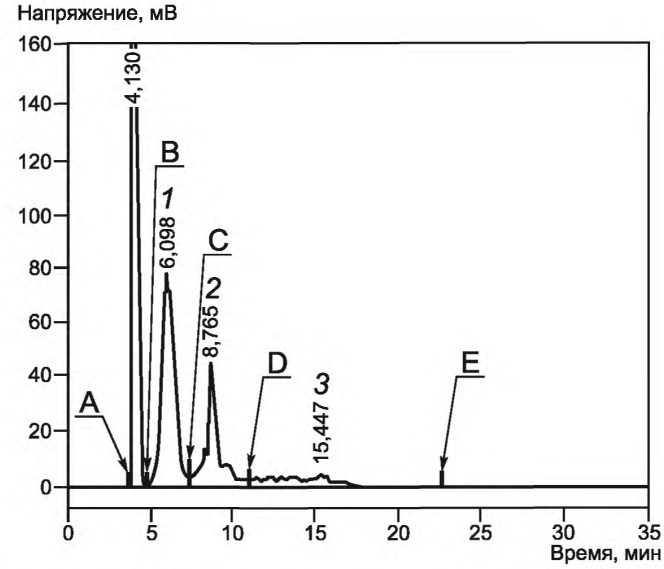
10.2 Когда условия проведения испытания станут стабильными (8.4) и идентичными условиям калибровки (раздел 9), инжектируют 10 мкл раствора образца (10.1) и начинают сбор данных.

10.3 Проводят идентификацию пиков, соответствующих МАУ, ДАУ и Т+-АУ:

- МАУ — соединения, имеющие время удерживания между t_b и t_c (11.3);
- ДАУ — соединения, имеющие время удерживания между t_c и t_d (11.3);
- Т+-АУ — соединения, имеющие время удерживания между t_d и t_e (11.3).

10.4 Строят линию от точки перед началом пика неароматических углеводородов (точка А, t_a на рисунке 4) до точки на хроматограмме, расположенной сразу после Т+-АУ (точка Е, t_e на рисунке 4), где сигнал возвратился на базовую линию [т. е. сигнал в точке А допускается для любого дрейфа базовой линии (8.5)].

Если ДАУ и/или Т+-АУ отсутствуют в образце, то точка Е должна быть выбрана при более раннем времени удерживания, которое определяется сигналом, возвращающимся к базовой линии [т. е. сигнал в точке А допускается для любого дрейфа базовой линии (8.5)].



1 — моноароматические углеводороды; *2* — диароматические углеводороды; *3* — три+-ароматические углеводороды

Рисунок 4 — Хроматограмма с идентифицированными пиками и изображенной интеграцией

10.5 Строят вертикальную линию от впадины между пиком неароматических углеводородов и пиком МАУ (точка B, t_b на рисунке 4) до базовой линии (10.4). Если присутствуют несколько впадин, используют самую ближайшую от времени t_b (11.3).

10.6 Строят вертикальную линию от впадины между МАУ и ДАУ (точка C, t_c на рисунке 4) до базовой линии (10.4). Если присутствуют несколько впадин, используют самую ближайшую от времени t_c (11.3).

10.7 Строят вертикальную линию от впадины между ДАУ и Т+-АУ (точка D, t_d на рисунке 4) до базовой линии (10.4). Если присутствуют несколько впадин, используют самую ближайшую от времени t_d (11.3). Если впадины нет, используют самую ближайшую от времени t_d (11.3).

10.8 Интегрируют площадь, соответствующую МАУ, от точек B до C.

10.9 Интегрируют площадь, соответствующую ДАУ, от точек C до D.

10.10 Интегрируют площадь, соответствующую Т+-АУ, от точек D до E.

10.11 Если данные хроматограммы были обработаны автоматически, проверяют визуально правильность идентификации и интегрирования пиков.

11 Обработка результатов

11.1 Время удерживания

Значения времени удерживания, в секундах, измеренные по хроматограмме СКС1 (8.7) имеют обозначения:

- время удерживания циклогексана (t_1);
- время удерживания фенилдодекана (t_2);
- время удерживания 1,2-диметилбензола (t_3);
- время удерживания гексаметилбензола (t_4);
- время удерживания дибензотиофена (t_6);
- время удерживания 9-метилантрацена (t_7).

11.2 Разрешающая способность колонки

Рассчитывают разрешающую способность R между циклогексаном и 1,2-диметилбензолом по формуле

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

где t_3 — время удерживания 1,2-диметилбензола, с;

t_1 — время удерживания циклогексана, с;

y_1 — ширина пика циклогексана на половине высоты, с;

y_3 — ширина пика 1,2-диметилбензола на половине высоты, с.

11.3 Время выхода углеводородов

Определяют значения времени выхода углеводородов t_a, t_b, t_c, t_d и t_e в секундах, используя обозначения:

t_a — точка на базовой линии перед неароматическим пиком;

$t_b = 0{,}5\ (t_1 + t_2)$;

$t_c = t_4$;

$t_d = t_6 + 0{,}4(t_7 - t_6)$;

t_e — точка на базовой линии, когда все Т+-АУ элюировали.

11.4 Содержание ароматических групп углеводородов

Определяют содержание C МАУ, ДАУ и Т+-АУ, % масс., либо с помощью системы обработки данных, либо по формуле

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

где A — площадь пика МАУ, ДАУ или Т +-АУ образца;

S — угол наклона калибровочной прямой МАУ, ДАУ или Т+-АУ (концентрация в г/100 см^3 в зависимости от площади пика);

I — начальная ордината калибровочной прямой для МАУ, ДАУ или Т+-АУ;

V — объем раствора образца, см^3 (10.1);

M — масса отобранного образца, г (10.1).

11.5 Содержание полициклических ароматических углеводородов и общее содержание ароматических углеводородов

Рассчитывают содержание полициклических ароматических углеводородов образца в процентах по массе путем сложения диароматических и три+-ароматических углеводородов (т. е. ДАУ и Т+-АУ) и общее содержание ароматических углеводородов в образце в процентах по массе путем сложения процентов по массе различных групп ароматических углеводородов (т. е. МАУ, ДАУ или Т+-АУ).

12 Представление результатов

С точностью 0,1 % масс. указывают массовые доли МАУ, ДАУ, Т+-АУ, ПОЛИ-АУ и общее содержание ароматических углеводородов.

13 Прецизионность

13.1 Прецизионность определена путем статистической обработки результатов межлабораторных испытаний в соответствии с EN ISO 4259 и приведена в 13.2 и 13.3.

13.2 Повторяемость

Расхождение между двумя результатами испытания, полученными одним и тем же оператором с использованием одного и того же оборудования при постоянных условиях работы на идентичном испытуемом материале при нормальном и правильном выполнении метода испытаний в течение длительного времени, может превышать значения, приведенные в таблице 2, только в одном случае из двадцати.

13.3 Воспроизводимость

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами испытания, полученными разными операторами в разных лабораториях на идентичном испытуемом материале при нормальном и правильном выполнении метода испытаний в течение длительного времени, может превышать значения, приведенные в таблице 2, только в одном случае из двадцати.

Таблица 2 — Характеристики прецизионности

Группа ароматических углеводородов	Диапазон измерений, % масс.	Повторяемость	Воспроизводимость
Моноароматические углеводороды (МАУ)	6—30	$0,032X - 0,161$	$0,144X - 0,344$
Диароматические углеводороды (ДАУ)	1—10	$0,151X - 0,036$	$0,363X - 0,087$
Три+-ароматические углеводороды (Т+-АУ)	0—2	$0,092X + 0,098$	$0,442X + 0,471$
Полициклические ароматические углеводороды (ПОЛИ-АУ)	1—12	$0,074X + 0,186$	$0,185X + 0,465$
Общее содержание ароматических углеводородов	7—42	$0,040X - 0,070$	$0,172X - 1,094$
Примечание — X — среднеарифметическое значение сравниваемых результатов.			

14 Отчет

Отчет об испытании должен включать:

a) тип и полное описание испытуемой пробы;
b) ссылку на настоящий стандарт;
c) результаты испытания (раздел 12);
d) любые отклонения от установленной методики испытания;
e) дату проведения испытания.

Приложение А
(справочное)

Выбор и применение колонки

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

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

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

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

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

Библиография

[1] EN 14214 Automotive fuels — Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines — Requirements and test methods (Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Сложные метиловые эфиры жирных кислот (FAME) для дизельных двигателей. Требования и методы испытания)

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным европейским региональным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение и наименование ссылочного европейского регионального стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование межгосударственного стандарта
EN ISO 1042 Лабораторная посуда. Мерные колбы с одной меткой	MOD	ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия
EN ISO 3170 Нефтепродукты жидкие. Ручной отбор проб	NEQ	ГОСТ 2517—85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб
EN ISO 3171 Нефтепродукты жидкие. Автоматический отбор проб из трубопровода	NEQ	ГОСТ 2517—85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб
EN ISO 4259:1995 Нефтепродукты. Определение и применение данных прецизионности относительно методов испытания	—	*

* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного стандарта. Перевод данного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- MOD — модифицированные стандарты;
- NEQ — неэквивалентные стандарты.

УДК 662.75:543.869:006.354 МКС 75.080 IDT

Ключевые слова: нефтепродукты, средние дистилляты, высокоэффективная жидкостная хроматография, ароматические углеводороды, коэффициент рефракции

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Сдано в набор 29.11.2013. Подписано в печать 12.12.2013. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал. Усл. печ. л. 2,32.
Уч.-изд. л. 1,50. Тираж 75 экз. Зак. 1475.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru