ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 52714— 2007

БЕНЗИНЫ АВТОМОБИЛЬНЫЕ

Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии

Издание официальное

БЗ 8—2006/197

Москва
Стандартинформ
2007

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Открытым акционерным обществом «ЛУКОЙЛ» (ОАО «ЛУКОЙЛ»), Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИНП») на основе собственного аутентичного перевода стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 марта 2007 г. № 51-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к стандарту АСТМ Д 5134—98 (2003) «Метод детального анализа нафты до н-нонана капиллярной газовой хроматографией» (ASTM D 5134—98 (2003) «Standard test method for detailed analysis of petroleum naphthas through n-nonane by capillary gas chromatography») путем изменения его структуры и содержания отдельных разделов.

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

Дополнительные положения, учитывающие потребности национальной экономики Российской Федерации и особенности российской национальной стандартизации, приведены в разделах: 1; 2; 3 (3.1); 15—20 (метод Б) и выделены курсивом.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2004 (подраздел 3.5)

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом 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, 2007

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 1
3 Сущность методов 2
Метод А. Определение индивидуального состава нафты до н-нонана методом капиллярной газожидкостной хроматографии 8
4 Помехи 8
5 Аппаратура 8
6 Реактивы и материалы 9
7 Отбор проб 9
8 Подготовка аппаратуры 10
9 Оценка разделительной способности колонки 11
10 Линейность системы деления потока 12
11 Проведение испытания 12
12 Обработка результатов 12
13 Отчет 14
14 Прецизионность и смещение (отклонение) 14
Метод Б. Определение индивидуального и группового компонентного состава автомобильных бензинов с содержанием атомов углерода до C_{13+} 15
15 Аппаратура, реактивы и материалы 15
16 Отбор проб 15
17 Подготовка к проведению измерений 15
18 Проведение испытания 18
19 Обработка результатов 18
20 Прецизионность метода 18
Приложение А (обязательное) Оценочные характеристики колонок 20
Приложение Б (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем стандарта АСТМ 22
Библиография 23

Введение

Несмотря на модернизацию приборов для капиллярной газовой хроматографии сохраняется трудность стандартизации метода испытания такой сложной смеси как нафта, используемой для производства автомобильного бензина. В результате большого выбора приборов с различными параметрами для анализа прямогонных бензинов зачастую используют неидентичные методы капиллярной газовой хроматографии, при которых малейшие расхождения в полярности колонки или температуре термостата колонки могут изменить степень разделения и порядок элюирования. Чтобы обеспечить постоянный порядок элюирования углеводородов и их разделения, а также воспроизводимое время удерживания, в настоящих методах установлены жесткие требования к колонке, температуре и расходам газов. Для успешного применения настоящего метода испытания важно строгое соблюдение всех данных условий.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

БЕНЗИНЫ АВТОМОБИЛЬНЫЕ

Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии

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

Дата введения — 2008—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает два метода капиллярной газожидкостной хроматографии: 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+}.

1.1.1 Метод А распространяется на жидкие углеводородные смеси, включая бензин прямой перегонки, продукты риформинга и алкилирования (далее — нафта), свободные от олефиновых углеводородов (менее 2 % олефинов на 1 объем жидкости), и предназначен для определения индивидуального состава углеводородов (до C_9 включительно), перечисленных в таблице 1, методом капиллярной газовой хроматографии.

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, определяются как одна группа.

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 % по массе.*

Метод позволяет проводить определение индивидуального состава углеводородов при концентрации не менее 0,05 % по массе. Углеводородные компоненты, элюирующиеся после C_{13+}, *определяются как одна группа.*

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

Затраты времени на получение одного результата составляют около двух часов.

1.2 Значения, установленные в единицах системы СИ, следует считать стандартными.

1.3 Настоящий стандарт предусматривает применение опасных веществ, операций, оборудования. Стандарт не устанавливает все меры техники безопасности, связанные с его применением. Пользователь несет ответственность за соблюдение правил техники безопасности и устанавливает обязательные ограничения применения данного метода.

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—85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб

Издание официальное

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 ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. 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 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 вводят в газовый хроматограф, оснащенный капиллярной колонкой, содержащей в качестве твердой фазы метилсилоксан, нанесенный на стенки кварцевой капиллярной колонки.

Под действием газа-носителя — гелия образец проходит через колонку, в которой его компоненты разделяются. Компоненты регистрируются пламенно-ионизационным детектором при их элюировании из колонки. Сигнал детектора обрабатывается системой электронного накопления данных или интегрирующим компьютером.

Каждый получаемый пик идентифицируют путем сравнения его индекса удерживания по таблице 1 или визуально путем сравнения со стандартными хроматограммами (рисунки 1—3).

Таблица 1 — Типичные характеристики удерживания компонентов нафты

Соединение	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	—
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	—
Метилциклогексан+цис-1,2-Диметилциклопентан	22,53	18,96	718,6[A]	—

Продолжение таблицы 1

Соединение	Время удерживания, мин	Исправленное время удерживания, мин	Индекс удерживания Ковача при 35 °С	Линейный индекс удерживания
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-Триметилциклопентан	26,43	22,86	738,0[A]	—
3,3-Диметилгексан	26,79	23,22	739,6[A]	—
1, транс-2, цис-3-Триметилциклопентан	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[B]
2-Метилгептан	33,06	29,49	—	751,4[B]
4-Метилпентан +3-Метил-3-этилпентан	33,34	29,77	—	756,0[B]
3,4-Диметилгексан	33,49	29,92	—	757,0[B]
1, цис-2, транс-4-Триметилциклопентан+1, цис-2, цис-4-Триметилциклопентан	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-Диметилциклогексан	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-Этилметилциклопентан	37,68	34,11	—	785,1[B]
транс-1,2-Диметилциклогексан	38,14	34,57	—	788,1[B]
1, цис-2, цис-3-Триметилциклопентан	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-Триметилгексан	40,76	37,19	—	805,7
Неидентифицированный С9-Нафтен	40,88	37,31	—	806,5
Неидентифицированный С8-Нафтен	41,52	37,95	—	810,8
Неидентифицированный С9-Нафтен (Н)	41,88	38,31	—	813,2
цис-1,2-Этилметилциклопентан	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+9Н	43,76	40,19	—	825,8
2,4-Диметилгептан	43,88	40,31	—	826,6
4,4-Диметилгептан+9Н	44,09	40,52	—	828,0
Этилциклогексан+н-Пропилциклопентан	44,36	40,79	—	829,8
2-Метил-4-Этилгексан	44,74	41,17	—	832,4
2,6-Диметилгептан+9Н	44,95	41,38	—	833,8
1,1,3-Триметилциклогексан	45,21	41,64	—	835,5

Окончание таблицы 1

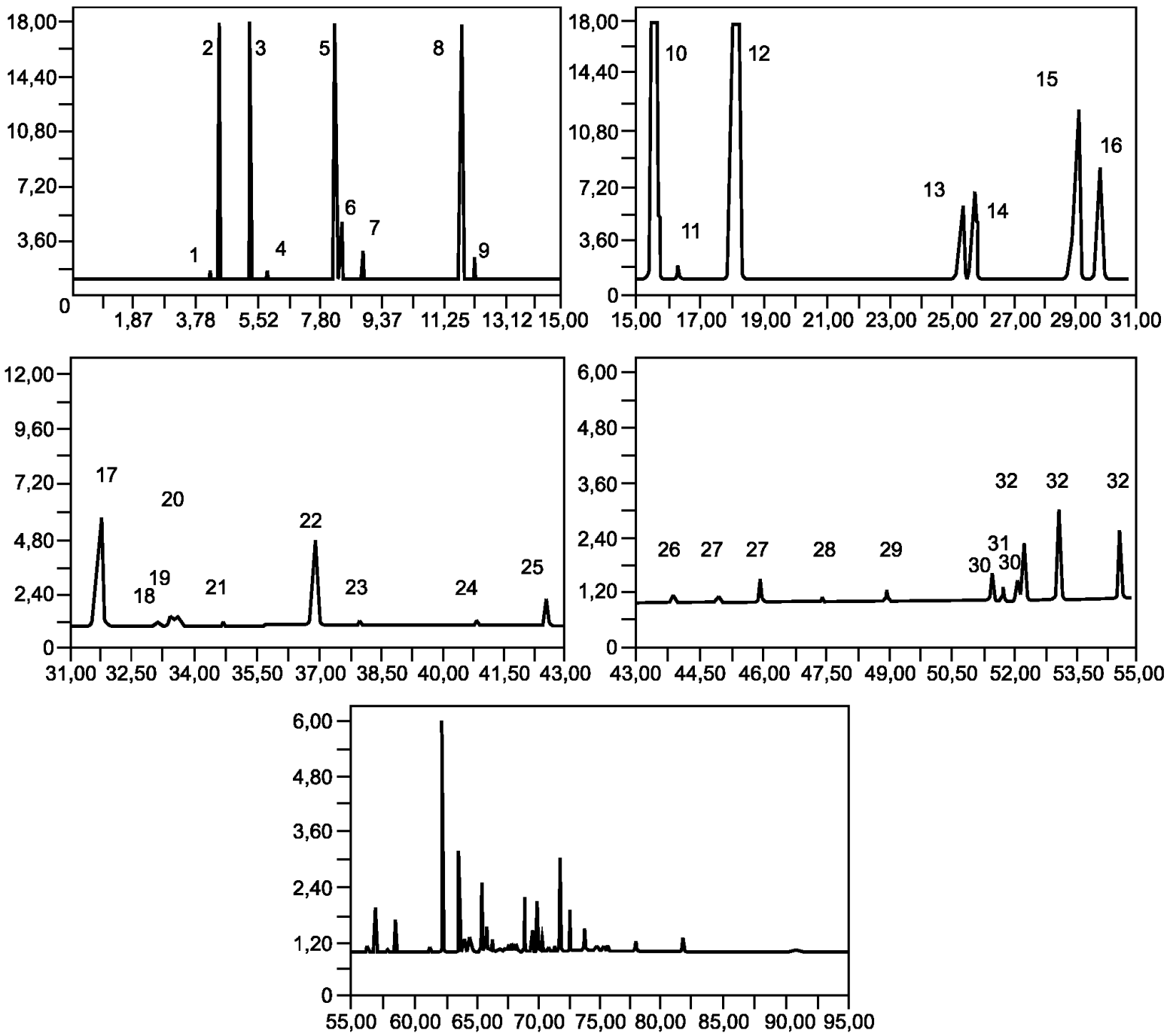
Соединение	Время удерживания, мин	Исправленное время удерживания, мин	Индекс удерживания Ковача при 35 °С	Линейный индекс удерживания
Неидентифицированный С9Н	45,56	41,99	—	837,8
2,5-Диметилгептан+9 Парафин (П)	45,92	42,35	—	840,3
3,5-Диметилгептан+3,3-Диметил-гептан+Н	46,09	42,52	—	841,4
Неидентифицированный С9-Н	46,31	42,74	—	842,9
Неидентифицированный С9-Н	46,55	42,98	—	844,5
Этилбензол	47,15	43,58	—	848,5
Неидентифицированный С9-Н	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 + П	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] + Н	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+Н	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-Этилпентан+Н	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-Триметилциклогексан	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
Неидентифицированные нафтен + +парафин	53,06	49,49	—	888,1
Неидентифицированный нафтен	53,26	49,69	—	889,4
Неидентифицированный нафтен	53,46	49,89	—	890,8
Неидентифицированный нафтен	54,02	50,45	—	894,5
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 (А1.1.3).
[B] Экстраполировано для н-C_9 (А1.2.3).
[C] Стериоизомеризация.

Для метода Б идентификацию пиков компонентов (углеводородов и оксигенатов) проводят в соответствии с компьютерным программным обеспечением.

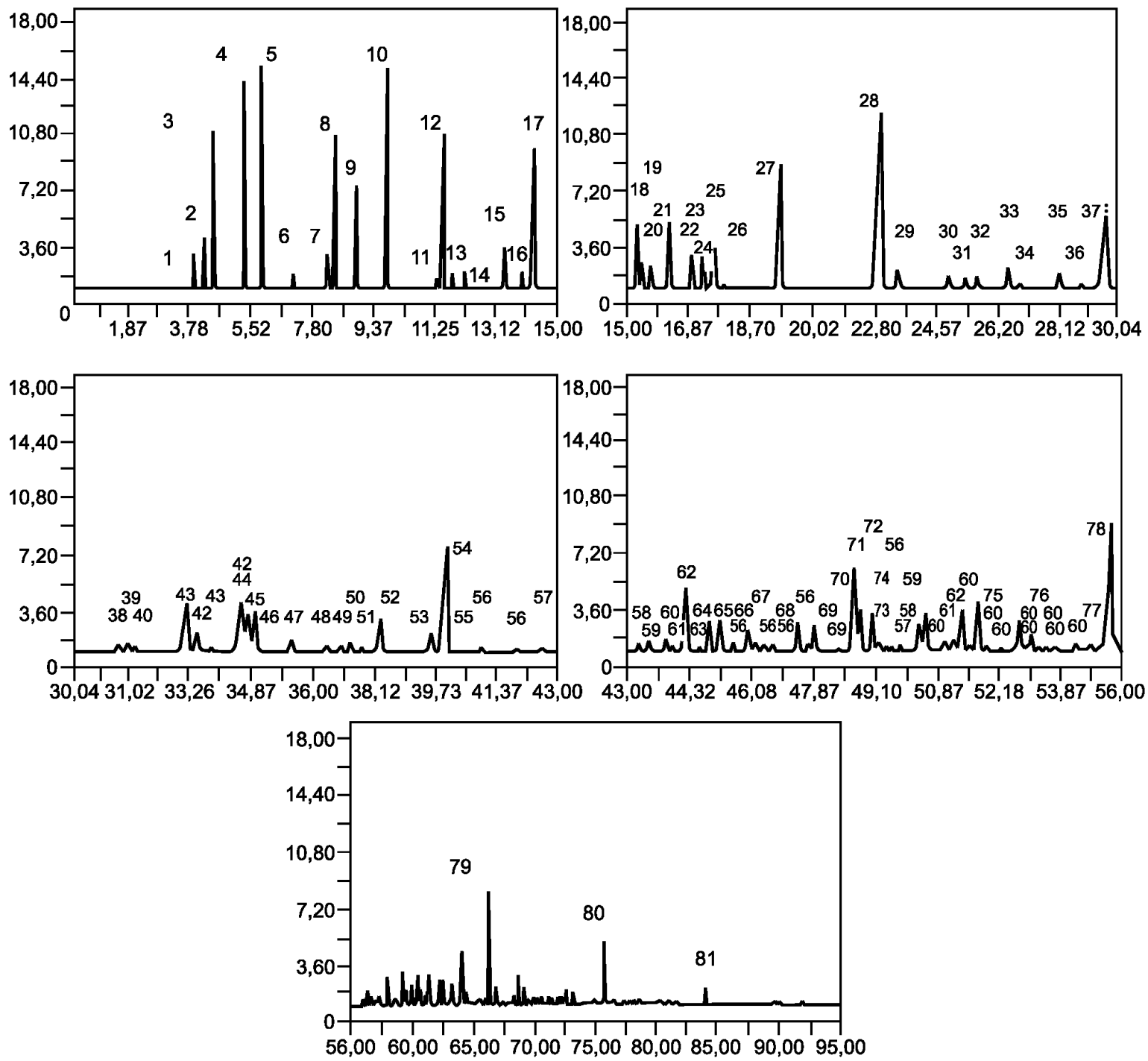
Таблицу 1 составляют на основе анализа эталонных соединений в идентичных условиях или газовой хромато-масс-спектрометрии (GC/MS) эталонных образцов в тех же самых условиях, или на основе двух способов одновременно.

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



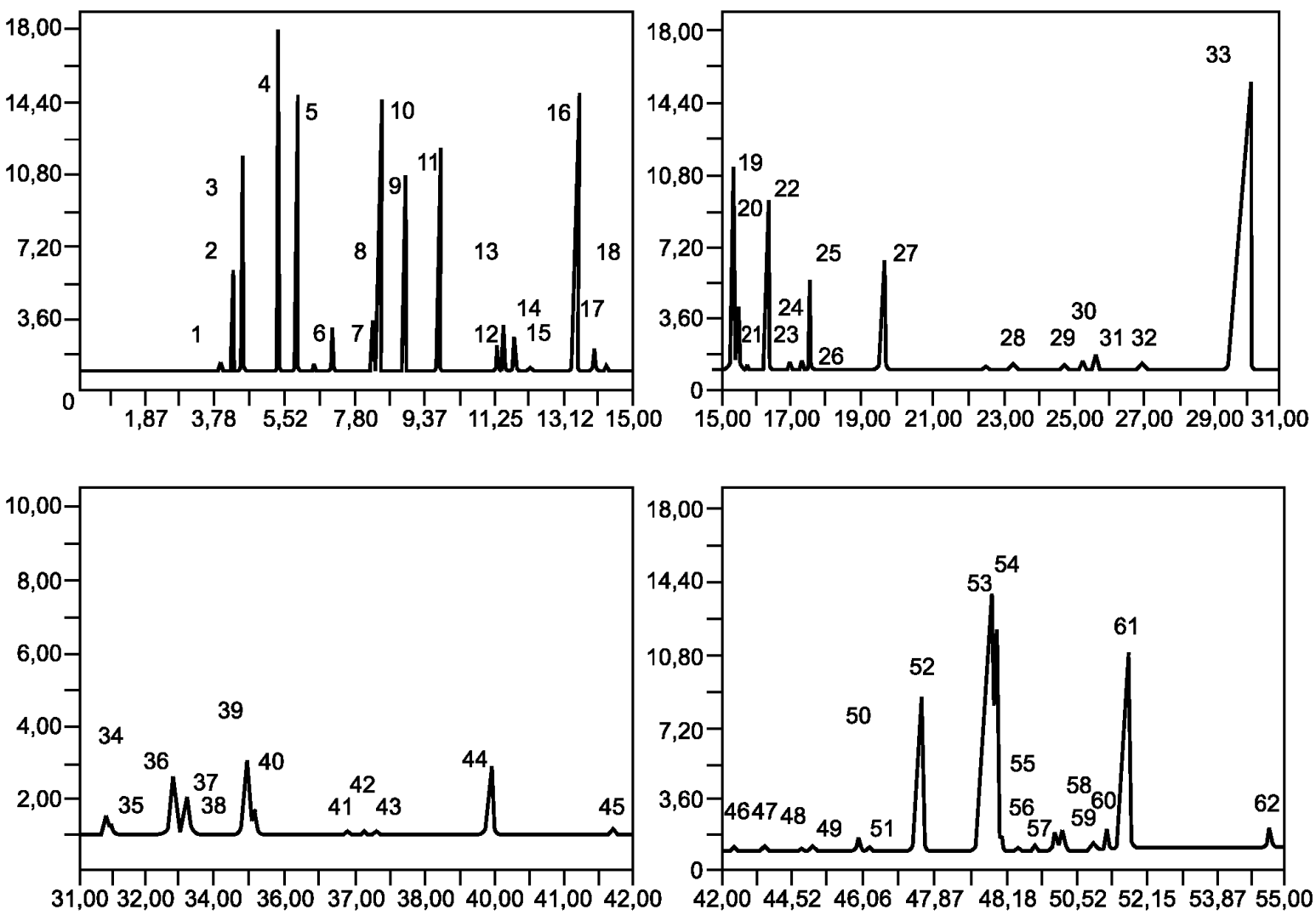
1 — изобутан; *2* — н-бутан; *3* — изопентан; *4* — н-пентан; *5* — 2,3-диметилбутан; *6* — 2-метилпентан;*7* — 3-метилпентан; *8* — 2,3-диметилпентан; *9* — 2,2,3-триметилбутан; *10* — 2,3-диметилпентан; *11* — 3-метилпентан;*12* — 2,2,4-триметилпентан; *13* — 2,5-диметилпентан и 2,2,3-триметилпентан; *14* — 2,4-диметилпентан; *15* — 2,3,4-триметилпентан; *16* — 2,3,3-триметилпентан; *17* — 2,3-метилгексан; *18* — 2-метилгептан; *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- диметилгептан; *30* — неидентифицирован; *31* — 2,4,5-триметилгептан; *32* — неидентифицированный триметилгептан

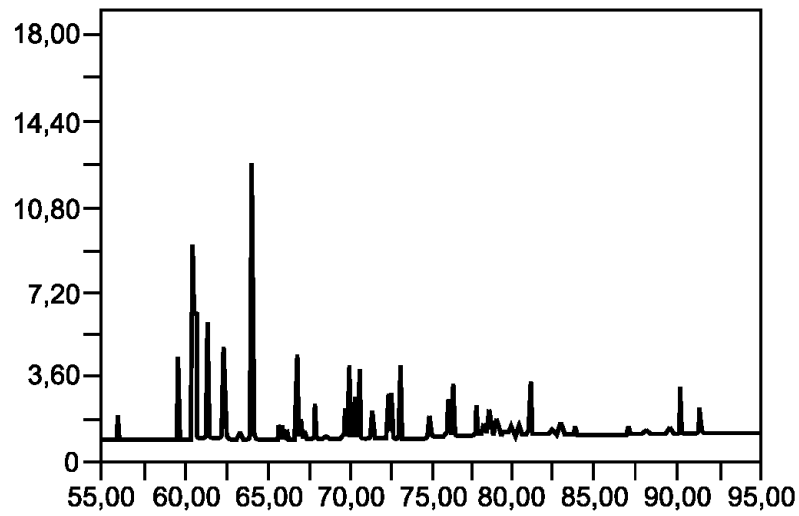
Рисунок 1 — Хроматограмма стандартного образца алкилата



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-диметилциклопентан; *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-метилгептан; *42* — 4-метилгептан+2-метил-3-этилпентан; *43* — 3,4-диметилгексан; *44* — цис-1,3-диметилциклогексан; *45* — 3-метилгептан+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-4этилгексан; *64* — 2,3-диметилгептан+C_9-нафтены; *65* — 1,1,3-триметилциклогексан; *66* — 2,5-диметилгептан; *67* — 1,5-диметилгептан+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* —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

Метод А. Определение индивидуального состава нафты до н-нонана методом капиллярной газожидкостной хроматографии

4 Помехи

4.1 Олефиновые углеводороды с температурой кипения ниже 150 °С разделяют и обнаруживают наряду с насыщенными и ароматическими углеводородами.

Другие олефиновые углеводороды не разделяются, что становится причиной ошибочно высоких концентраций для насыщенных или ароматических углеводородов.

4.2 Спирты, эфиры и другие органические соединения с аналогичной летучестью также могут элюироваться совместно с насыщенными и ароматическими соединениями, что приводит к завышенным значениям концентраций этих компонентов.

5 Аппаратура

Для проведения испытания используют:

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

- обогреваемого инжектора, сконструированного так, чтобы обеспечивать ввод пробы с разделением потока (например 200 :1);
- электронного блока управления расходом газа, необходимого для поддержания точного и воспроизводимого расхода газа в колонке и деления потока;
- водородного пламенно-ионизационного детектора, сконструированного таким образом, чтобы обеспечивать максимальный отклик при работе с капиллярной колонкой (с электроникой и необходимыми регулирующими устройствами по газу), и соответствующего или превосходящего следующие условия:

рабочая температура, °С	100—300
чувствительность, углерод/г	> 0,015
минимальная способность детектирования, г углерода/с	5×10^{-12}
линейность	$>10^{7}$

5.2 Система ввода образца

Применяют ручной или автоматический ввод образца шприцем в инжектор. Пригодны устройства, обеспечивающие ввод от 0,2 до 1,0 мкл образца. Следует учесть, что неподходящая конструкция испарителя или плохая методика ввода образца, или то и другое вместе может привести к частичной потере фракций в образце.

Рабочие условия, которые устраняют потери фракций образца, следует определять в соответствии с разделом 10.

5.3 Электронная система накопления данных

Любой прибор для сбора и накопления результатов анализов должен соответствовать или превосходить следующие минимальные требования:

- емкость — не менее 250 пиков/анализ;
- расчет нормализованной площади пика по фактору отклика;
- идентификация индивидуальных компонентов по времени удерживания;
- способность устранения шума и всплеска (ложные пики);
- способность регистрировать быстрые (< 1 с) пики;
- положительная и отрицательная корректировки наклонной базовой (нулевой) линии;
- изменения чувствительности регистрации узких и широких пиков;
- перпендикулярное понижение и тангенсное снятие верхнего слоя, при необходимости.

5.4 Капиллярная колонка

В настоящем методе испытания используют капиллярную колонку (длина — 50 м, внутренний диаметр — 0,21 мм) из кварцевого стекла с привитой метилсиликоновой фазой, толщина пленки которой d_f составляет 0,5 мкм. Возможно применение других колонок с указанными номинальными размерами. Но все колонки должны удовлетворять критериям, указанным в разделе 10, по эффективности, разрешающей способности и полярности.

6 Реактивы и материалы

6.1 Гелий, газ-носитель, чистотой 99,99 %.
Предупреждение — Сжатый газ под высоким давлением.
6.2 Водород, горючий газ, чистотой 99,99 %.
Предупреждение — Чрезвычайно воспламеняющийся газ под давлением.
6.3 Газ гелий или азот чистотой 99,99 %.
Предупреждение — Сжатый газ под высоким давлением.
6.4 н-Гептан, 99+ мол %.
Предупреждение — Легковоспламеняющийся. Вреден для вдыхания.
6.5 Метан.
Предупреждение — Чрезвычайно легковоспламеняющийся газ.
6.6 2-Метилгептан, 99+мол %.
Предупреждение — Пары вредны для здоровья.
6.7 4-Метилгептан, 99+мол %.
Предупреждение — Пары вредны для здоровья.
6.8 2-Метилпентан, 99+мол %.
Предупреждение — Пары вредны для здоровья.
6.9 н-Октан, 99+мол %.
Предупреждение — Пары вредны для здоровья.
6.10 Толуол, 99+мол %.
Предупреждение — Легковоспламеняющийся.
6.11 2,3,3-Триметилпентан, 99+мол %.
Предупреждение — Пары вредны для здоровья. Легковоспламеняющийся.

6.12 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.

6.13 Стандартный образец алкилата — товарный продукт алкилирования нефтеперерабатывающего завода, используемый для получения хроматограмм, представленных на рисунке 1.

Предупреждение — Пары вредны для здоровья.

6.14 Стандартный образец нафты — продукт, полученный с нефтеперерабатывающего завода и используемый для получения хроматограмм, представленных на рисунке 2.

Предупреждение — Пары вредны для здоровья.

6.15 Стандартный образец бензина риформинга, полученный с нефтеперерабатывающего завода и используемый для получения хроматограммы, представленной на рисунке 3.

7 Отбор проб

7.1 Углеводородные жидкости (включая нафту) с давлением паров по Рейду 110 кПа (16 psi) или менее можно отбирать в цилиндр с плавающим поршнем или в открытый контейнер.

7.1.1 Отбор проб в цилиндр

Перенос представительного образца углеводородной жидкости из источника отбора в цилиндр с плавающим поршнем или в открытый контейнер следует проводить по [1]. Чтобы добиться давления на 350 кПа (45 psi) выше давления паров образца, в балластную часть цилиндра с плавающим поршнем добавляют инертный газ.

7.1.2 Отбор проб в открытую емкость

Инструкции по ручному отбору проб из хранилища в открытую емкость — по [2]. После отбора образца контейнер закупоривают.

7.2 Образец предохраняют от потерь, охлаждая его приблизительно до 4 °С и поддерживая эту температуру непосредственно до проведения анализа.

7.3 Переносят аликвоту охлажденного образца в предварительно охлажденную виалу с прокладкой и герметизируют ее.

Образец для испытания отбирают шприцем непосредственно из герметично закрытой виалы, используя ручной или автоматический ввод пробы.

Для метода Б отбор проб следует проводить в соответствии с ГОСТ 2517.

8 Подготовка аппаратуры

8.1 Колонку и условия ее работы устанавливают в соответствии с инструкциями изготовителя или поставщика. Затем выходное отверстие колонки соединяют с входным отверстием пламенно-ионизационного детектора и проверяют систему на герметичность. При обнаружении утечки перед проведением испытания фитинги подтягивают или заменяют.

8.2 Температурные датчики термостата газохроматографической колонки калибруют с помощью независимого электронного устройства для измерения температуры, такого как термопара или платинового термометра сопротивления.

8.2.1 Независимый датчик, фиксирующий температуру, помещают в термостат в непосредственной близости от колонки. Датчик не должен касаться стенок термостата.

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

8.2.3 Если показание независимого датчика температуры отличается от 35 °С более, чем на 0,5 °С, то следуют инструкциям изготовителя, чтобы температура термостата газового хроматографа точно соответствовала требуемой.

Примечание — Расхождения всего в 1 °С могут заметно изменять разрешение двух близко расположенных пиков (различных типов углеводорода), что влияет на интегрирование и расчет количества, а расхождение в 2 °С — 3 °С может привести к тому, что те же самые пики не будут разделены или даже будет изменен порядок их элюирования.

8.3 Регулируют рабочие параметры газового хроматографа в соответствии с таблицей 2. Включают зажигание пламени детектора и дают системе достичь равновесия.

Таблица 2 — Рабочие условия для хроматографа

Показатель	Значение
Программа температуры колонки	
Начальная температура, °С	35 ± 0,5
Время установления равновесия до ввода , мин	5
Начальное время удерживания, мин	30
Скорость программы, °С/мин	2
Конечная температура, °С	200
Конечное время удерживания, мин	10
Инжектор	
Температура, °С	200
Сброс	200 : 1
Размер образца, мкл	0,2—1,0
Детектор	
Тип	Ионизация пламенем
Температура, °С	250
Водород	~ 30 $см^3$/мин
Воздух	~ 250 $см^3$/мин
Газ для поддува (азот)	~ 30 $см^3$/мин
Газ-носитель	
Тип газа-носителя	Гелий
Средняя линейная скорость при 35 °С, см/с	~ 23 (8.4)

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

8.4.1 На практике сначала легче установить приблизительно правильный расход, используя ввод газообразного метана. Чтобы сделать это, 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.

8.4.2 Проводят окончательную регулировку расхода так, чтобы толуол удерживался в течение указанных (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 вызывал размытых пиков со сдвигом положения вершины пика.

Введение 1 %-ного раствора толуола устраняет подобные явления.

9 Оценка разделительной способности колонки

9.1 Чтобы в колонке происходило требуемое разделение, она должна отвечать определенным требованиям по эффективности, разрешающей способности и полярности. Старые колонки периодически проверяют во избежание их поломки. Колонка, не отвечающая необходимым требованиям, является непригодной. Требования, предъявляемые к новым колонкам, определяют по 9.2.

9.2 Устанавливают работу термостата в изотермическом режиме. В изотермических условиях при 35 °С вводят около 25 мкл метана и регистрируют время удерживания. Также при 35 °С анализируют смесь для оценки колонки, указанную в 6.12. Регистрируют время удерживания и ширину пиков на половине высоты каждого из компонентов.

9.2.1 Рассчитывают эффективность колонки по количеству теоретических тарелок n, которое должно быть более 225000

$$n = 5{,}545\ (t_R / W_h)^2\ , \qquad (1)$$

где n — количество теоретических тарелок;

t_R — время удерживания н-октана, мин;

W_h — ширина пика н-октана на половине высоты (в тех же единицах, что и время удерживания).

9.2.2 Рассчитывают разрешение R между 2-метилгептаном и 4-метилгептаном. R должно быть не менее 1,35

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

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

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

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

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

9.2.3 Определяют относительную полярность колонки, используя расхождение в индексах удерживания Ковача (приложение А, формула А.1) толуола и 2,3,3-триметилпентана.

Относительная полярность колонки $I_{(2,3,3\text{-ТМП})} - I_{(\text{толуол})}$ должна составлять 0,4 ± 0,4 при 35 °С.

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

9.2.3.1 Индекс удерживания Ковача определяют по уравнению

$$I_{\mathrm{A}} = 700 + 100\left[\frac{\log t'_{R(\mathrm{A})} - \log t'_{R(\mathrm{C_7})}}{\log t'_{R(\mathrm{C_8})} - \log t'_{R(\mathrm{C_7})}}\right], \qquad (3)$$

где I_{A} — индекс удерживания компонента, выходящего между н-C_7 и н-C_8;

$t'_{R(\mathrm{A})}$ — исправленное время удерживания компонента, мин;

$t'_{R(\mathrm{C_7})}$ — исправленное время удерживания н-гептана, мин;

$t'_{R(\mathrm{C_8})}$ — исправленное время удерживания н-октана, мин.

9.2.3.2 Исправленное время удерживания пика определяют вычитанием времени удерживания несорбирующегося вещества (метана) из времени удерживания пика.

9.2.3.3 Если нет 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-метилпентан.

10 Линейность системы деления потока

10.1 Выбор значений деления потока зависит от характеристик линейности разделения конкретного инжектора и емкости колонки. Перегрузка колонки может явиться причиной потери разрешения для некоторых компонентов и, поскольку перегруженные пики искажаются, то и расхождения во времени удерживания изменяются. 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, ведущих к проблемам во время проведения анализов.

10.2 Линейность разделения потока должна быть установлена так, чтобы определить правильные количественные параметры и пределы. Используют стандартную смесь с известными весовыми процентами от 10 до 20 чистых (99+мол %) углеводородов, выкипающих в пределах анализируемого продукта. Чтобы предотвратить потери из-за летучести, не используют соединения легче н-гексана.

10.3 Вводят и анализируют эту стандартную смесь в условиях, приведенных в таблице 2. Разделение потока можно определить, непосредственно измеряя расход, или с помощью расчета, приведенного в А.2 (приложение А). Пока компоненты выходят в виде дискретных пиков, можно использовать более быстрое программирование температуры.

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

10.4 Рассчитывают концентрацию каждого соединения, присутствующего в смеси, методом нормализации площадей с использованием фактора отклика. Используют фактор отклика, равный 1,00, для всех соединений, за исключением бензола (0,90) и толуола (0,95). Определяют относительную погрешность ОП, %, рассчитанных концентраций от известных введенных концентраций

$$ОП = \frac{100\ (РК - ВК)}{ИК}, \quad (4)$$

где РК — рассчитанная концентрация, % масс;

ВК — введенная концентрация, % масс;

ИК — известная концентрация, % масс.

10.5 Из 10.3 используют только те оптимальные условия, которые дают в результате относительную погрешность 3 % или менее.

11 Проведение испытания

11.1 Устанавливают параметры настройки прибора в пределах, указанных в таблице 2. При необходимости изменяют значение разделения потока образца или температуру инжектора, или их комбинацию, чтобы обеспечить линейность разделения потока, как определено в разделе 10.

11.2 Проверяют, чтобы изотермическое время удерживания толуола (при 35 °С), согласно 8.4, составляло (29,6 ± 0,2) мин.

11.3 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.

11.4 В инжектор вводят от 0,2 до 1,0 мкл образца и начинают анализ. Объем образца должен согласовываться с диапазоном линейности делителя потока, как определено в разделе 10. Получают запись хроматограммы и отчет.

Примечание — Образцы нафты могут содержать значительное количество высоко летучих компонентов. Поэтому перед анализом пробу и шприц (раздел 7) следует охладить в их исходных емкостях до 4 °С (30 °F).

12 Обработка результатов

12.1 Идентифицируют каждый пик, визуально сравнивая с его с тем же самым пиком на соответствующей стандартной хроматограмме (рисунки 1, 2 или 3). Принимают во внимание разницу в относительных размерах пика для различных образцов.

Пики углеводородных компонентов, элюирующиеся после н-нонана, индивидуально не идентифицируются.

Примечание — Чтобы помочь аналитику качественно выполнить этот метод испытания и идентифицировать пики на хроматограммах, имеются качественные стандартные образцы алкилирования, риформинга и нафты, которые использовались для получения хроматограмм (рисунки 1, 2 или 3). Можно проанализировать каждый образец и сравнить его хроматограмму непосредственно с полученной хроматограммой стандартного образца, что помогает идентификации пиков.

12.2 Каждый пик можно также идентифицировать, сравнивая его индекс удерживания с индексом удерживания различных соединений, приведенных в таблице 1.

Уравнение для расчета индексов удерживания приведено в приложении А. Индексы удерживания для соединений, элюирующихся в течение начальной изотермической стадии анализа, можно рассчитать по уравнению Ковача. Индексы удерживания для всех других компонентов рассчитывают по уравнению для линейных индексов. В связи с незначительными различиями колонок, температуры и расходов газов, могут возникнуть отклонения значений индекса удерживания от значений в таблице. Как отмечено в 10.1, время удерживания и, следовательно, индексы удерживания также изменяются в результате перегрузки колонки.

12.3 Если для автоматической идентификации пиков используют компьютерный интегратор, проверяют отчет, чтобы гарантировать, что пики идентифицированы правильно.

Примечание — Во избежание серьезных ошибок очень важна тщательная проверка идентификации пиков.

12.4 Суммируют площади всех пиков углеводородных компонентов, элюирующихся после н-нонана. Эту группу обрабатывают как единый углеводородный компонент C_{10+}.

12.5 Рассчитывают концентрацию C_i, % масс, каждого компонента (включая C_{10+}) по следующему уравнению

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

где A_i — площадь пика i-го компонента, единицы площади;

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 факторы отклика, определенные с помощью количественных стандартных образцов, могут служить заменой общепринятых факторов отклика при расчетах в 12.5. Однако воспроизводимость метода испытания (таблица 3) основана на данных, рассчитанных с использованием определенных факторов отклика. Расхождения в межлабораторных результатах, полученных на одном и том же образце, могут превышать опубликованные значения воспроизводимости как результат использования экспериментально определенных факторов отклика.

Таблица 3 — Повторяемость (сходимость) и воспроизводимость выбранных компонентов нафты

Наименование компонента	Повторяемость (сходимость)	Воспроизводимость
Изобутан	$0,071(x)^{0,85}$	$0,13(x)^{0,85}$
н-Бутан	$0,091(x)^{0,85}$	$0,17(x)^{0,85}$
Изопентан	$0,072\ (x)^{0,67}$	$0,17(x)^{0,67}$
н-Пентан	$0,051(x)^{0,67}$	$0,14(x)^{0,67}$
Циклопентан	$0,026(x)^{0,50}$	$0,087(x)^{0,50}$
2,3-Диметилбутан[A]	$0,0027(x)^{0,67}$	$0,12(x)^{0,67}$
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)

Окончание таблицы 3

Наименование компонента	Повторяемость (сходимость)	Воспроизводимость
н-Гептан	$0,012(x)^{0,50}$	$0,030(x)^{0,50}$
транс-1,2-Диметилциклопентан[A]	0,016(x)	0,053(x)
Метилциклогексан	$0,065(x)^{0,50}$	$0,16(x)^{0,50}$
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 %	0,023 %
п-Ксилол[A]	0,018(x)	0,15(x)
2,2-Диметилгептан	0,0050 %	0,0099 %
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 разрешается (разделяется) не полностью; (x) относится к компоненту, концентрация которого выражена в % масс.		

13 Отчет

13.1 Записывают массовую концентрацию и идентификацию каждого компонента до н-нонана включительно с точностью 0,01 % масс.

13.2 Записывают массовую концентрацию C_{10+} с точностью 0,01 % масс.

13.3 Записывают массовую концентрацию всех неидентифицированных компонентов до н-нонана.

14 Прецизионность и смещение (отклонение)

14.1 Прецизионность

Прецизионность любого отдельного измерения, полученного при использовании настоящего метода испытания, зависит от нескольких факторов, включая летучесть компонента, его концентрацию и способность данного компонента отделяться от других компонентов, находящихся рядом. Так как практически невозможно определить прецизионность измерения каждого компонента (или группы компонентов), разделенных с помощью настоящего метода, в таблице 3 представлены значения повторяемости и воспроизводимости для выделенных представительных компонентов.

14.1.1 Повторяемость (сходимость)

Расхождение между последовательными результатами определений, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянно действующих условиях на идентичном исследуемом 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.

14.1.2 Воспроизводимость

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами испытания, 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, приведенные в таблице 3, только в одном случае из двадцати.

14.2 Смещение (отклонение)

Смещение (отклонение) в измерениях по данному методу испытания определить невозможно, так как для определения смещения (отклонения) нет подходящего стандартного образца.

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

15 Аппаратура, реактивы и материалы

15.1 Аппаратура

15.1.1 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 5.1, 5.2.

15.1.2 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 таких марок как Супелко DH100; Вариан СП-Сил ПОНА СБ; Перкин Элмер-Элит-Пона; Аджилент HP-1TP-1).Более подробная характеристика приведена в паспорте колонки. Возможно применение идентичных по эффективности колонок.

15.1.3 Программное обеспечение для обработки хроматографических данных

Используются системы Хром Кард-Пиона, «Хроматек ДНА», Аджилент ДНА, Галакси ДНА, Перкин-Элмер-ДНАХ, НетХром, Хромос. Предусматривается как полностью автоматизированная обработка хроматограмм, так и ручная. При ручной обработке хроматограмм время анализа увеличивается примерно в четыре раза за счет более длительной процедуры идентификации пиков на хроматограмме. В 5.3 метода А приведены минимальные требования к системам обработки данных.

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

15.2 Реактивы и материалы

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

15.2.1 Газы-носители в соответствии с 6.2 и 6.3.

15.2.2 Сжатый воздух, не содержащий воды и углеводородов.

15.2.3 н-Пентан, х.ч., с содержанием основного вещества не менее 99,6 % по массе.

15.2.4 н-Гексан, х.ч., с содержанием основного вещества не менее 99,6 % по массе.

15.2.5 Бензол; х.ч., с содержанием основного вещества не менее 99,6 % по массе.

15.2.6 Циклогексан, х.ч., с содержанием основного вещества не менее 99,6 % по массе.

15.2.7 Смесь нормальных парафиновых углеводородов C_5 — C_{12}.

15.2.8 Стандартный образец — бензин прямогонный*.

16 Отбор проб

Отбор проб проводят в соответствии с разделом 7. Пробу бензина хранят в холодильнике.

17 Подготовка к проведению измерений

17.1 При проведении измерений должны поддерживаться следующие условия:

температура окружающего воздуха, °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

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

17.2 Подготовка хроматографа

Включение хроматографа, проверка его на герметичность, управление измерительными блоками и компьютером осуществляется согласно инструкции по эксплуатации прибора.

17.3 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 термостат охлаждают, соединяют колонку с детектором и проверяют герметичность газовой системы. Процесс кондиционирования указан в паспорте колонки.

17.4 Хроматограф выводят на режим, указанный в таблице 4.

Таблица 4 — Режим работы хроматографов

Показатель	*Значение*
Инжектор	
Температура, °С *Деление потока* *Лайнер (вкладыш)* *Объем пробы, мкл*	*250* *От 175:1 до 275:1* *Дезактивированное стекло* *0,2—1,0*
Детектор	
Температура, ° С *Скорость потока газов:* *водород, см/мин* *воздух, см/мин*	*250—300* *30—40* *300—400*
Термостат колонки	
Начальная температура термостата колонок, °С *Время первой изотермы, мин* *Скорость программирования термостата колонок, °С/мин* *Температура второй изотермы, °С* *Время второй изотермы, мин* *Скорость программирования термостата колонок, °С/мин* *Температура третьей изотермы, °С* *Время третьей изотермы, мин* *Скорость программирования термостата колонок, °С/мин* *Температура конечной изотермы, °С* *Время конечной изотермы, мин* *Давление на входе в колонку, кПа*	*35* *13* *10* *45* *15* *1* *60* *15* *2* *200* *От 20 и выше* *300—350*
Колонка	
Длина, м *Внутренний диаметр, мм* *Толщина пленки, мкм* *Жидкая фаза* *Объемная скорость потока, см/мин* *Частота сбора информации в секунду* *Общее время анализа, мин*	*100* *0,25* *0,5* *100 %-ный полиметилсилоксан или диметилполисилоксан* *2,5—2,9* *10—20* *120—150*

Анализ автомобильных бензинов, содержащих оксигенаты, проводят в том же 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.

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

Показатель	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.

17.5 Проводят анализ смеси н-парафиновых углеводородов C_5 — C_{12}, составленной из индивидуальных углеводородов (в равных долях), и определяют их время удерживания (таблица 6). С помощью изменения давления на входе в колонку получают точное совпадение времени удерживания н-парафинов с данными, указанными в таблице 2, так как эти значения являются основой при вычислении индексов удерживания, по которым проводят идентификацию пиков на хроматограмме.

Таблица 6 — н-Парафиновые углеводороды и время их удерживания

н-Парафиновые углеводороды	Время удерживания, мин, при температуре начала анализа, °С		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	0,25
C_{12}	107,4300	122,3000	0,25

В случае несовпадения времени удерживания с данными таблицы 6 необходимо провести редактирование времени удерживания н-парафинов с помощью используемой компьютерной программы.

17.6 Колонка, используемая в данном методе, имеет эффективность n не менее 4000— 5000 теоретических тарелок/м; коэффициент чувствительности K, равный 0,4—0,6 (для н-C_6 при 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 рассчитать по формулам (1) и (2).

Коэффициент чувствительности колонки K рассчитывают по формуле

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

где t_i — время удерживания определяемого углеводорода;

t_0 — время удерживания метана.

18 Проведение испытания

18.1 Ввод пробы в испаритель хроматографа осуществляют с помощью автосемплера или микрошприца вместимостью 1 мкл, который предварительно охлаждают в морозильной камере холодильника.

19 Обработка результатов

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

19.1.1 Рассчитывают 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 Z в молекуле, элюирующегося до идентифицируемого углеводорода;

t_{Z+1} — время удерживания нормальных парафиновых углеводородов с числом углеродных атомов в молекуле Z + 1, элюирующихся после идентифицируемого углеводорода;

Z — число атомов углерода в молекуле.

По формуле (7) происходит автоматический расчет индексов удерживания, по которым осуществляется идентификация компонентов бензина путем сравнения их с индексами удерживания, приведенными в базе данных программного обеспечения.

19.1.2 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.

19.2 В связи с тем, что бензины по химическому составу представляют собой сложную смесь углеводородов различных классов, в используемых программах возможно 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.

20 Прецизионность метода

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

20.1 Повторяемость r

Таблица 7

Диапазон измеряемой величины компонентов, % 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.	

Расхождение между последовательными результатами определений, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянно действующих условиях на идентичном исследуемом 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.

20.2 Воспроизводимость R

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами испытания, 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, приведенные в таблице 8, только в одном случае из двадцати.

Таблица 8

Диапазон измеряемой величины компонентов, % 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.*	

20.3 Смещение (отклонение)

Смещение (отклонение) в измерениях по данному методу испытания определить невозможно, так как для определения смещения (отклонения) нет подходящего стандартного образца.

20.4 Прецизионность метода при анализе индивидуальных углеводородных компонентов определяют в соответствии с разделом 14 (метод А).

Приложение А
(обязательное)

Оценочные характеристики колонок

А.1 Индексы удерживания Ковача

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

А.1.1.1 Индекс Ковача, основанный на наблюдении, что в изотермических условиях исправленное время удерживания членов гомологического ряда увеличивается логарифмически с увеличением числа атомов углерода, является числом, показывающим (на логарифмической шкале) удерживание соединения относительно ряда н-парафиновых углеводородов. Исправленное время удерживания равно фактическому времени удерживания минус время удерживания несорбирующегося компонента, такого как метан.

А.1.1.2 Индекс удерживания Ковача I_{iso} для соединения А рассчитывают по следующей формуле

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

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

$t'_{R(N)}$ и $t'_{R(N+1)}$ — исправленное время удерживания н-парафиновых углеводородов 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 вернее рассчитать экстраполяцией, а не интерполяцией. В таком случае N и $(N + 1)$ могут быть определены как числа атомов углерода последовательных н-парафиновых углеводородов, элюирующиеся тотчас же до (или после) соединения А. С другой стороны, уравнение остается неизменным.

А.1.1.4 При определении индексы удерживания Ковача для н-парафиновых углеводородов равны 100 N (например для н-гексана $I = 600$, а для н-гептана $I = 700$).

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

Нельзя использовать данные изотермической части программы анализа, если перед ней происходили изменения температуры.

А.1.1.6 Индексы удерживания Ковача не зависят от других рабочих параметров. Индексы удерживания Ковача, рассчитанные по исправленному времени удерживания, полученные на любой пригодной хроматографической системе, можно сравнивать непосредственно с индексами, полученными на любой другой системе, если жидкая фаза и температура одни и те же.

Опубликованные подборки являются отличным источником индексов для идентификационных целей.

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 аппроксимации, 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-парафиновых углеводородов.

А.1.2.2 Линейный индекс удерживания I_{prog} соединения А рассчитывают по следующей формуле

$$I_{prog} = 100\,N = 100\left(\frac{t_{R(A)} - t_{R(N)}}{t_{R(N+1)} - t_{R(N)}}\right), \quad (A.2)$$

где t_R — фактическое время удерживания и число атомов углеводородов N и $(N+1)$, между которыми определяют идентифицируемое соединение А (А.1.1.2).

А.1.2.3 В ограниченном диапазоне и с некоторой потерей точности индексы линейного удерживания можно рассчитать точнее экстраполяцией, чем интерполяцией. В таких случаях N и $(N+1)$ будут определены как числа ато-

мов углерода последовательных н-парафиновых углеводородов и непосредственно элюирующиеся тотчас же после (или до) соединения А. В других случаях уравнение остается неизменным.

А.1.2.4 При определении линейные индексы удерживания н-парафиновых углеводородов 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, параллельных оси абсцисс. Однако, так как индексы обычно ограничены анализами с существенно идентичными рабочими условиями, некоторые аналитики используют систему линейного индекса при многоступенчатом программировании температуры. Такие индексы теоретически не оправданы, но тем не менее являются полезными показателями относительного удерживания, особенно для стандартных методов испытания.

А.2 Измерение и расчет 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 рассчитать, исходя из размеров колонки и параметров потока, используя следующий ряд уравнений:

А.2.2.1 Время задержки колонки $t_{\text{колонки}}$, с

$$t_{\text{колонки}} = t_{\text{m}}, \tag{А.3}$$

где t_{m} — время удерживания метана, с.

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

$$\bar{\mu} = \frac{L}{t_{\text{m}}}, \tag{А.4}$$

где L — длина колонки, см.

А.2.2.3 Поправочный коэффициент сжимаемости газа j

$$j = \frac{3}{2} \times \frac{(p^2 - 1)}{(p^3 - 1)}, \tag{А.5}$$

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

$$\mu_0 = \frac{\bar{\mu}}{j}. \tag{А.6}$$

А.2.2.5 Площадь поперечного сечения колонки A_{c}, см^2

$$A_{\text{c}} = \frac{\pi (d_j)^2}{4}, \tag{А.7}$$

где d_j — внутренний диаметр колонки, см.

А.2.2.6 Скорость потока газа-носителя F_{c}, см^3/мин, в колонке

$$F_{\text{c}} = \mu_0 \, A_{\text{c}} 60. \tag{А.8}$$

А.2.3 Разделение потока S при вводе пробы

$$S = \frac{F_{\text{c}} + F_{\text{v}}}{F_{\text{c}}}, \tag{А.9}$$

где F_v — непосредственно измеренная скорость потока через клапан (выход) делителя.

А.2.4 Пример

Дано: колонка длиной 50 м внутренним диаметром 0,21 м, давление на входе — 220 кПа (контрольно-измерительный прибор), давление на выходе — 101 кПа (абсолютное), время удерживания метана — 3,62 мин, скорость потока из клапана (выхода) делителя — 200 см^3/мин.

Рассчитывают скорость потока в колонке и отношение сброса следующим образом:

t_{m} = 3,62 мин = 217с, (А.10)

$\bar{\mu}$ = 5000/217 = 23,0 см/с,

p = (220 кПа + 101 кПа)/101 кПа = 3,18,

$j = 3/2 \times [(3{,}18^2 - 1) / (3{,}18^3 - 1)] = 0{,}438$,

μ_0 = 23,0 / 0,438 = 52,5 см/с,

$A_{\text{c}} = \pi \times (0{,}021)^2 / 4 = 0{,}000346$ см^2,

$F_{\text{c}} = 52{,}5 \times 0{,}000346 \times 60 = 1{,}09$ см^3/мин,

S = (200 + 1,09) / 1,09 = 184 : 1.

Приложение Б
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем стандарта АСТМ

Таблица Б.1

Структура стандарта АСТМ Д 5134—98 (2003)	Структура настоящего стандарта
1 Область применения 1.1 1.2 — 1.3 1.4 1.5	1 Область применения (1) 1.1 (1.1) 1.1.1 (1.2) 1.1.2 * 1.2 (1.4) 1.3 (1.5)
2 Нормативные документы	2 Нормативные ссылки (2)
3 Сущность метода	3 Сущность методов (3)
4 Значение и применение	*
5 Помехи	4 Помехи (5)
6 Аппаратура 6.1 6.2 6.3 6.3.1—6.3.8 6.4	5 Аппаратура (6) 5.1 (6.1) 5.2 (6.2) 5.3 (6.3) ** 5.4 (6.4)
7 Реактивы и материалы	6 Реактивы и материалы (7)
8 Отбор проб	7 Отбор проб (8)
9 Подготовка аппаратуры	8 Подготовка аппаратуры (9)
10 Оценка колонки	9 Оценка разделительной способности колонки (10)
11 Линейность разделительного впрыска	10 Линейность системы деления потока (11)
12 Газохроматографический анализ образца	11 Проведение испытания (12)
13 Расчет	12 Обработка результатов (13)
14 Отчет	13 Отчет (14)
15 Прецизионность и смещение (отклонение)	14 Прецизионность и смещение (отклонение) (15)
—	15 Аппаратура, реактивы и материалы
—	16 Отбор проб
—	17 Подготовка к проведению измерений
—	18 Проведение испытания
—	19 Обработка результатов
—	20 Прецизионность метода
16 Ключевые слова	*
Приложения А.1 и А.2	Приложение А Оценочные характеристики колонок (приложения А.1, А.2)
—	Приложение Б Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем стандарта АСТМ
—	Библиография

* Данный раздел (подраздел) исключен, т.к. его положения размещены в других разделах настоящего стандарта.

** Текст пунктов 6.3.1—6.3.8 размещен в подразделе 5.3.

Примечание — После заголовков разделов (подразделов, пунктов) настоящего стандарта приведены в скобках номера аналогичных им разделов (подразделов, пунктов) стандарта АСТМ.

Библиография

[1] АСТМ Д 3700:2004* Руководство по отбору проб, содержащих жидкие углеводороды, с использованием цилиндра с плавающим пистоном

[2] АСТМ Д 4057:95 (2000)* Руководство по ручному отбору проб нефти и нефтепродуктов

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

УДК 631.829.543.06:006.354 ОКС 75.160.20 Б19 ОКСТУ 0209

Ключевые слова: автомобильные бензины, нафта, алкилат, капиллярная хроматография, углеводородный состав, лигроин, продукт реформинга

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *Л.А. Гусева*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 18.06.2007. Подписано в печать 16.07.2007. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 3,00. Тираж 274 экз. Зак. 573.

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