ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ГОСТ ISO 3924—2017

НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение распределения диапазона кипения методом газовой хроматографии

НАФТАПРАДУКТЫ

Вызначэнне размеркавання дыяпазону кіпення метадам газавай храматаграфіі

(ISO 3924:2016, IDT)

Издание официальное

Госстандарт
Минск

Предисловие

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации (ЕАСС) представляет собой региональное объединение национальных органов по стандартизации государств, входящих в Содружество Независимых Государств. В дальнейшем возможно вступление в ЕАСС национальных органов по стандартизации других государств.

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены».

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН научно-производственным республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС) на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Государственным комитетом по стандартизации Республики Беларусь

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации по переписке (протокол от 30 марта 2017 г. № 97-П)

За принятие стандарта проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ISO 3166) 004—97	Код страны по МК (ISO 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 3924:2016 «Нефтепродукты. Определение распределения диапазона кипения. Метод газовой хроматографии» («Petroleum products — Determination of boiling range distribution — Gas chromatography method», IDT).

Международный стандарт разработан техническим комитетом по стандартизации CEN/TC 19 «Газообразные и жидкие топлива, смазочные материалы и родственные продукты нефтяного, синтетического и биологического происхождения» Европейского комитета по стандартизации (CEN) совместно с техническим комитетом по стандартизации ISO/TC 28 «Нефтепродукты и смазочные материалы» Международной организации по стандартизации (ISO) в соответствии с Соглашением по техническому сотрудничеству между ISO и CEN (Венское соглашение) и гармонизирован с методами [3] и [4].

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

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

5 ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 11 апреля 2017 г. № 29 непосредственно в качестве государственного стандарта Республики Беларусь с 1 октября 2017 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных (государственных) стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных (государственных) органов по стандартизации.

© Госстандарт, 2017

Настоящий стандарт не может быть воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

Содержание

1 Область применения ... 1
2 Нормативные ссылки ... 1
3 Термины и определения ... 1
4 Сущность метода ... 2
5 Реактивы и материалы ... 2
6 Оборудование ... 3
7 Отбор проб ... 6
8 Подготовка оборудования ... 6
9 Калибровка ... 8
10 Проведение испытания ... 10
11 Обработка результатов ... 11
12 Выражение результатов ... 12
13 Прецизионность метода ... 12
14 Протокол испытания ... 13
Приложение А (справочное) Вычисление данных, эквивалентных данным по ISO 3405 ... 14
Приложение В (справочное) Ускоренный метод испытания ... 17
Приложение С (справочное) Температуры кипения алкановых углеводородов изомерного строения ... 19
Библиография ... 22
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам ... 23

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

НЕФТЕПРОДУКТЫ
Определение распределения диапазона кипения методом газовой хроматографии

НАФТАПРАДУКТЫ
Вызначэнне размеркавання дыяпазону кіпення метадам газавай храматаграфіі

Petroleum products
Gas chromatography method for determination of boiling range distribution

Дата введения 2017-10-01

Предупреждение — При применении настоящего стандарта могут использоваться опасные вещества, операции и оборудование. Настоящий стандарт не предусматривает рассмотрение всех проблем безопасности, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за соблюдение техники безопасности, охрану здоровья и установление ограничений по применению стандарта до начала его применения.

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения распределения диапазона кипения нефтепродуктов. Метод, установленный в настоящем стандарте, распространяется на нефтепродукты и нефтяные фракции с температурой конца кипения при атмосферном давлении, определяемой данным методом, 538 °С или ниже. Метод, установленный в настоящем стандарте, не распространяется на пробы бензинов или компоненты бензинов. Область применения настоящего стандарта ограничена продуктами, имеющими диапазон кипения выше 55 °С и достаточно низкое давление насыщенных паров, обеспечивающее возможность отбора проб при температуре окружающей среды.

Метод, установленный в настоящем стандарте, был успешно применен для испытания проб продуктов, содержащих до 10 % метиловых эфиров жирных кислот (FAME).

Примечание — В настоящем стандарте единицы измерения «% (*m/m*)» и «% (*V/V*)» применяют для обозначения массовой доли μ и объемной доли φ продукта соответственно.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные стандарты. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного стандарта (включая все его изменения).

ISO 3170, Petroleum liquids — Manual sampling (Нефтепродукты жидкие. Ручной отбор проб)

ISO 3171, Petroleum liquids — Automatic pipeline sampling (Нефтепродукты жидкие. Автоматический отбор проб из трубопроводов)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **температура начала кипения; IBP** (initial boiling point): Температура, соответствующая времени удерживания, при котором чистая площадь пиков равна 0,5 % от общей площади пиков пробы под полученной хроматограммой.

3.2 **температура конца кипения; FBP** (final boiling point): Температура, соответствующая времени удерживания, при котором чистая площадь пиков равна 99,5 % от общей площади пиков пробы под полученной хроматограммой.

3.3 **частота регистрации срезов** (slice rate): Количество регистрируемых данных по срезам, используемых при проведении испытаний для интегрирования постоянного (аналогового) сигнала хроматографического детектора, в единицу времени.

Примечание 1 — Частота регистрации срезов выражается в герцах (например, количество срезов в секунду).

Издание официальное

4 Сущность метода

Пробу вводят в газохрамотографическую колонку, в которой происходит разделение углеводородов в порядке возрастания температуры кипения. Увеличивают температуру колонки с воспроизводимой скоростью и записывают хроматограмму в течение всего испытания. Проводят сопоставление температур кипения со значениями на оси времени удерживания по калибровочной кривой, полученной в аналогичных условиях путем испытания смеси известных углеводородов, охватывающих предполагаемых диапазон кипения пробы. На основании полученных данных определяют распределение диапазона кипения.

В приложении А приведена корреляционная модель для пересчета данных, полученных в результате определения распределения диапазона кипения методом газовой хроматографии в соответствии с настоящим стандартом, в эквивалентные данные, основанные на физической перегонке ([1], [5] или [6]).

В приложении В приведено описание допускаемого для применения альтернативного метода ускоренного испытания (см. 8.2).

5 Реактивы и материалы

5.1 **Стационарная фаза для колонок**, неполярная, элюирующая углеводороды в порядке увеличения их температур кипения.

Примечание — Материалы, приведенные ниже, были успешно применены в качестве жидких фаз.

Для насадочных колонок:

- силиконовый ненаполненный каучук UC-W98;
- силиконовый ненаполненный каучук GE-SE-30;
- силиконовый ненаполненный каучук OV-1;
- силиконовый ненаполненный каучук OV-101;

Для капиллярных колонок:

- полидиметилсилоксан.

5.2 **Твердый носитель для насадочных колонок**, обычно состоящий из дробленого огнеупорного кирпича или диатомовой земли.

Размер частиц носителя и его загрузка должны быть такими, чтобы достигалось оптимальное разрешение и время анализа.

Примечание — Установлено, что в общем случае приемлемой является загрузка носителя от 3 % до 10 %.

5.3 **Газ-носитель** чистотой не менее 99,995 %, представляющий собой:

a) гелий или водород — для использования с детекторами теплопроводности;

b) азот, гелий, водород или аргон — для использования с пламенно-ионизационными детекторами.

5.4 **Водород** подходящей квалификации для использования с пламенно-ионизационными детекторами.

5.5 **Сжатый воздух**, не содержащий масла и воды, предназначенный для использования с пламенно-ионизационными детекторами.

5.6 **Калибровочная смесь**, представляющая собой точно взвешенную смесь *н*-алканов, охватывающих диапазон от C_5 до C_{44}, растворенную в дисульфиде углерода (см. 5.8).

В случае насадочных колонок конечная концентрация должна составлять приблизительно 10 частей смеси алканов на 100 частей дисульфида углерода. В случае капиллярных колонок конечная концентрация должна составлять приблизительно 1 часть смеси алканов на 100 частей дисульфида углерода.

Установлено, что для большинства проб приемлемой является следующая смесь алканов: C_5, C_6, C_7, C_8, C_9, C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}, C_{20}, C_{24}, C_{28}, C_{32}, C_{36}, C_{40}, C_{44}. Как минимум один из компонентов смеси должен иметь температуру кипения ниже температуры начала кипения пробы и как минимум один из компонентов смеси — температуру кипения выше температуры конца кипения пробы. Температуры кипения алканов приведены в таблице 1.

Если в пробе содержится значительное количество *н*-алканов, которые могут быть идентифицированы на хроматограмме, то пики данных алканов могут применяться в качестве внутренних точек калибровки температуры кипения. Тем не менее для надежной идентификации пиков рекомендуется использовать калибровочную смесь.

При необходимости для соблюдения требований 5.6 к калибровочной смеси могут быть добавлены некоторые количества пропана или бутана. Добавление указанных компонентов может быть выполнено с использованием газового шприца путем барботирования небольших количеств газообразных углеводородов в виалу с калибровочной смесью, укупоренную септой.

В случае применения неподвижных фаз, отличных от перечисленных в примечании в 5.1, также следует проверить значения времени удерживания некоторых алкилбензолов по всему диапазону кипения, например *о*-ксилола, *н*-бутилбензола, 1,3,5-три-изопропилбензола, *н*-децилбензола и *н*-тетрадецилбензола, чтобы удостовериться в том, что разделение колонкой компонентов происходит в порядке, соответствующем их температурам кипения (см. приложение С).

Таблица 1 — Температуры кипения нормальных алканов

Число атомов углерода	Температура кипения, °С	Число атомов углерода	Температура кипения, °С
2	−89	24	391
3	−42	25	402
4	0	26	412
5	36	27	422
6	69	28	431
7	98	29	440
8	126	30	449
9	151	31	458
10	174	32	466
11	196	33	474
12	216	34	481
13	235	35	489
14	254	36	496
15	271	37	503
16	287	38	509
17	302	39	516
18	316	40	522
19	330	41	528
20	344	42	534
21	356	43	540
22	369	44	545
23	380		

Примечание — Предполагается, что первоначальные данные по температурам кипения нормальных углеводородов, которые были приведены в предыдущих версиях международного стандарта, на основе которого подготовлен настоящий стандарт, были взяты из [7]. Однако за прошедшие годы некоторые данные из приведенных как в [6], так и в стандартах на методы испытаний изменились и перестали быть эквивалентными. В данной таблице представлены актуальные значения температур кипения нормальных углеводородов, признанные ISO, ASTM и Институтом энергии (Великобритания).

5.7 Стандартный образец

В качестве первичного стандартного образца должен применяться образец Американского общества по стандартам и испытаниям (ASTM) Reference Gas Oil № 1.

5.8 **Дисульфид углерода** со степенью чистоты reagent grade.

6 Оборудование

6.1 Хроматограф

Допускается использовать любой хроматограф с эксплуатационными характеристиками, приведенными ниже.

6.1.1 Детектор пламенно-ионизационный или по теплопроводности

Детектор должен обладать достаточной чувствительностью для обнаружения додекана с массовой долей 1,0 % при высоте пика не менее 10 % от полной шкалы самописца в условиях, установленных в настоящем стандарте, без потери разрешения в соответствии с 8.3. При работе на указанном уровне чувствительности детектор должен обладать такой стабильностью, чтобы дрейф базовой линии составлял не более 1 % от полной шкалы за один час. Детектор должен обладать возможностью непрерывной работы при температуре, эквивалентной максимальной используемой температуре колонки. Детектор должен соединяться с колонкой таким образом, чтобы присутствие между детектором и колонкой каких-либо холодных пятен было исключено.

Примечание — Эксплуатация детекторов по теплопроводности при температуре, превышающей максимальную используемую температуру колонки, является нежелательной. Эксплуатация детектора при повышенных температурах приводит только к сокращению его срока службы и обычно обуславливает более высокий уровень шума и более сильный дрейф.

6.1.2 **Программатор температуры колонки**, обеспечивающий программирование температуры в достаточном диапазоне для задания времени удерживания, соответствующего температуре начала кипения, не менее 1 мин и элюирования в пределах диапазона температур всей пробы.

Скорость программирования должна быть достаточно воспроизводимой для достижения значения повторяемости времени удерживания, составляющего 6 с, для каждого из компонентов калибровочной смеси (см. 5.6).

Если температура начала кипения меньше приблизительного значения 93 °С, то может потребоваться доведение начальной температуры колонки до значения ниже температуры окружающей среды. Однако для обеспечения нахождения неподвижной фазы в жидком состоянии следует избегать чрезмерно низких начальных температур колонки. Начальная температура колонки должна быть низкой только настолько, насколько это необходимо для получения калибровочной кривой, отвечающей требованиям настоящего стандарта.

6.1.3 **Система ввода пробы**, обеспечивающая возможность непрерывной работы при температуре, эквивалентной максимальной используемой температуре колонки, или обеспечивающая возможность ввода пробы непосредственно в колонку с программированием каким-либо из способов всей колонки, включая точку введения пробы и вплоть до максимальной требуемой температуры.

Система ввода пробы должна соединяться с хроматографической колонкой таким образом, чтобы присутствие между системой ввода пробы и колонкой любых холодных пятен было исключено.

6.2 Колонка

Допускается применять любую колонку и любые режимы работы, обеспечивающие в условиях испытания разделение компонентов в порядке, соответствующем температурам кипения, приведенным в таблице 1, и разрешение колонки R не менее 3 (см. 8.3). Типовые эксплуатационные характеристики колонки приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 — Типовые эксплуатационные характеристики насадочных колонок

Насадочные колонки	1	2
Длина колонки, м	0,7	0,5
Внешний диаметр колонки, мм	3,2	3,2
Неподвижная фаза	OV-101	UC-W98
Процент неподвижной фазы	5	10
Материал носителя	G [a)]	P [b)]
Размер частиц носителя, меш	80/100	80/100
Начальная температура колонки, °С	−40	−30
Конечная температура колонки, °С	350	360
Скорость программирования, °С/мин	10	10
Газ-носитель	Гелий	Азот
Расход газа-носителя, мл/мин	30	25
Детектор	ПИД	ПИД
Температура детектора, °С	370	360
Температура инжектора, °С	370	350
Размер пробы, мкл	0,5	1

[a)] Хромосорб® G (AW-DMS).
[b)] Хромосорб® P (AW).

Таблица 3 — Типовые эксплуатационные характеристики капиллярных колонок

Капиллярные колонки	3	4	5
Длина колонки, м	7,5	5	10
Внешний диаметр колонки, мм	0,53	0,53	0,53
Неподвижная фаза	DB-1	HP-1	HP-1
Толщина неподвижной фазы, мкм	1,5	0,88	2,65
Газ-носитель	Азот	Гелий	Гелий
Расход газа-носителя, мл/мин	30	12	20
Начальная температура колонки, °С	40	35	40
Конечная температура колонки, °С	340	350	350
Скорость программирования, °С/мин	10	10	10
Детектор	ПИД	ПИД	ПИД
Температура детектора, °С	350	380	350
Температура инжектора, °С	340	Холодный ввод пробы непосредственно в колонку	Испаритель с программируемой температурой
Размер пробы, мкл	0,5	1	0,2
Концентрация пробы, % (*m/m*)	25	10	Без разбавления

6.3 Регистрирующее устройство/самописец

Данное устройство используется для записи хроматограммы. Запись может осуществляться с использованием потенциометра-самописца с временем отклика по всей шкале не более 2 с и шириной диаграммы приблизительно 120 мм. Также могут применяться компьютер или другое устройство при условии, что они обеспечивают графическое отображение данных аналогичного или лучшего качества по сравнению с потенциометром-самописцем.

6.4 Интегратор/компьютер

Данное оборудование применяется для определения суммарной площади под хроматограммой. Данное определение может быть выполнено с использованием компьютеризированной хроматографической системы обработки данных или электронного интегратора. Интегратор/компьютер должен быть оснащен обычным программным обеспечением для измерения значений времени удерживания и площади элюируемых пиков. Кроме того, система должна обладать возможностью конвертации непрерывного интегрированного сигнала детектора в площади отдельных срезов с фиксированной продолжительностью времени. Данные по площадям указанных последовательных срезов, накапливаемые в ходе всего анализа, должны сохраняться для последующей обработки. Диапазон измерений электронного интегратора/компьютера (например, 1 V) должен находиться в рамках линейного диапазона используемого детектора/электрометрической системы. Система должна обладать возможностью вычитания площади отдельного среза, полученной при проведении холостого испытания, из соответствующей площади отдельного среза, полученной при проведении испытания пробы.

Примечание — В программное обеспечение некоторых газовых хроматографов встроен алгоритм, обеспечивающий возможность сохранения в памяти математической модели профиля базовой линии. Данный профиль может автоматически вычитаться из сигнала детектора при проведении последующего анализа пробы для компенсации смещения базовой линии. Некоторые системы интегрирования также сохраняют и автоматически вычитают результаты холостого испытания из результатов последующего испытания пробы.

6.5 Регуляторы расхода/давления

6.5.1 В случае использования насадочной колонки хроматограф должен быть оборудован регуляторами постоянного расхода, обеспечивающими поддержание постоянного значения расхода газа-носителя с погрешностью ±1 % в рамках всего диапазона рабочих температур.

6.5.2 В случае использования капиллярной колонки хроматограф должен быть оснащен регулятором расхода или давления газа-носителя, соответствующим используемому впускному каналу.

6.6 Микрошприц

Данное устройство используется для ввода пробы в хроматограф.

Введение пробы может осуществляться вручную или автоматически. Автоматический ввод пробы является более предпочтительным, поскольку он обеспечивает лучшую прецизионность времени удерживания.

7 Отбор проб

Если не установлены иные требования, отбор проб должен проводиться в соответствии с процедурами, приведенными в ISO 3170 или ISO 3171.

8 Подготовка оборудования

8.1 Подготовка колонки

Для подготовки колонки может применяться любой подходящий метод, обеспечивающий ее соответствие требованиям 6.2. Колонку следует кондиционировать при максимальной рабочей температуре для уменьшения смещения базовой линии в результате вымывания (уноса) носителя колонки.

8.1.1 Насадочные колонки

Приемлемый метод кондиционирования колонки, эффективность которого была установлена в отношении колонок с начальной загрузкой жидкой фазы 10 %, заключается в продувании через колонку газа-носителя с нормальным расходом при одновременном поддержании колонки при максимальной рабочей температуре от 12 до 16 ч.

8.1.2 Капиллярные колонки

Капиллярные колонки могут кондиционироваться с использованием процедур, приведенных ниже.

a) Устанавливают колонку в соответствии с инструкциями изготовителя. Включают пропускание газа через колонку и детектор. Проверяют отсутствие в системе утечек.

b) Дают системе очиститься газом-носителем при комнатной температуре в течение не менее 30 мин. Затем увеличивают температуру термостата со скоростью приблизительно от 5 до 10 °С/мин до конечной рабочей температуры и поддерживают данную температуру в течение приблизительно 30 мин.

c) Несколько раз запускают выполнение температурной программы хроматографа до получения стабильной базовой линии.

Примечание 1 — Капиллярные колонки со сшитыми или химически связанными фазами выпускаются многими изготовителями и обычно поставляются предварительно кондиционированными. Данные колонки характеризуются значительно более низким вымыванием по сравнению с насадочными колонками.

Примечание 2 — При первом кондиционировании колонки ее не всегда подключают к пламенно-ионизационному детектору для предотвращения влияния выходящего из колонки начального газа на чувствительность детектора.

8.2 Хроматограф

Эксплуатацию хроматографа осуществляют в соответствии с инструкцией изготовителя. Типовые эксплуатационные характеристики приведены в таблицах 2 и 3.

При использовании пламенно-ионизационного детектора следует регулярно удалять отложения, образующиеся в детекторе в результате сгорания продуктов разложения силикона, поскольку они изменяют чувствительность (отклик) детектора.

Примечание — Время анализа может быть сокращено без усовершенствования конструкции прибора. Соответствующий ускоренный метод испытания приведен в приложении В.

8.3 Разрешение колонки

Проводят анализ калибровочной смеси в таких же условиях, в которых проводятся испытания проб. Вычисляют разрешение D по формуле (1), используя показанные на рисунке 1 значения времени в максимуме пиков гексадекана и октана t_1 и t_2 и значения ширины данных пиков на половине их высоты y_1 и y_2:

$$R = \frac{2(t_2 - t_1)}{1{,}699(y_1 + y_2)}, \quad (1)$$

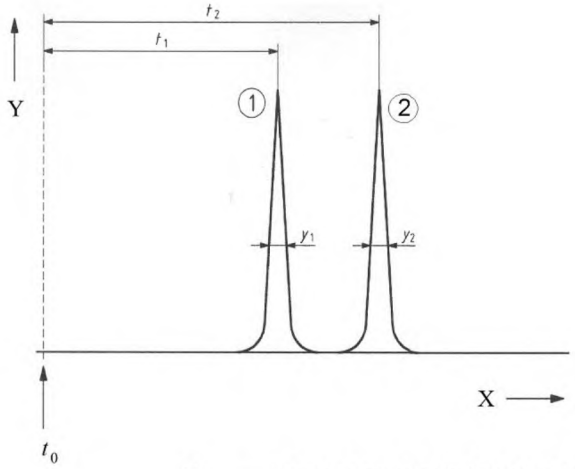
где t_1 — время удерживания для максимума пика C_{16}, с;

t_2 — время удерживания для максимума пика C_{18}, с;

y_1 — ширина на уровне половины высоты пика C_{16}, с;

y_2 — ширина на уровне половины высоты пика C_{18}, с.

Значение разрешения, полученное с использованием приведенной выше формулы, должно быть не менее 3.



X — время, с;
Y — сигнал детектора;
t_0 — время начала анализа;
t_1 — время удержания гексадекана, с;
t_2 — время удержания октадекана, с;
y_1 — ширина пика гексадекана на половине его высоты, с;
y_2 — ширина пика октадекана на половине его высоты, с;
1 — гексадекан;
2 — октадекан

Рисунок 1 — Параметры, характеризующие разрешение колонки

8.4 Проверка отклика детектора

Метод, установленный в настоящем стандарте, предполагает, что отклик детектора к нефтяным углеводородам является пропорциональным массе индивидуальных компонентов. Соблюдение данного условия должно проверяться при запуске системы в эксплуатацию и каждый раз при внесении каких-либо изменений в систему или изменении эксплуатационных характеристик. Проводят испытание калибровочной смеси, используя такие же условия, которые применяются при испытании проб. Вычисляют коэффициент отклика детектора для каждого алкана относительно декана по следующей формуле:

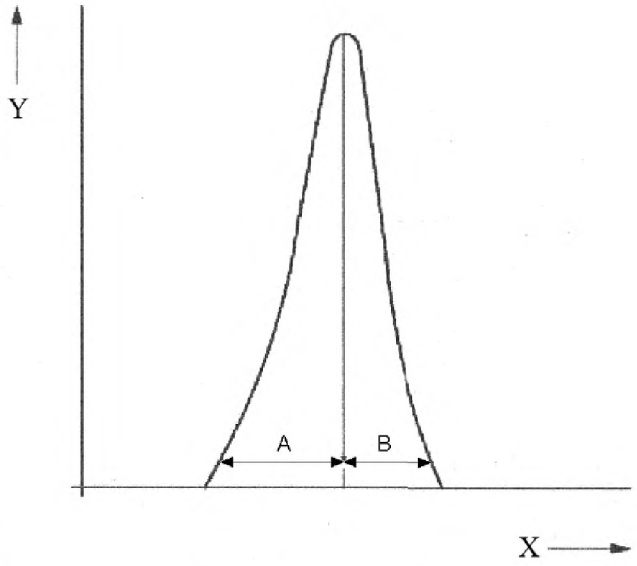
$$F_n = \frac{m_n / A_n)}{m_{10} / A_{10})}, \quad (2)$$

где F_n — относительной коэффициент отклика;
m_n — масса алкана в смеси
A_n — площадь пика алкана;
m_{10} — масса декана в смеси
A_{10} — площадь пика декана.

Относительный коэффициент отклика для каждого алкана не должен отклоняться от 1,0 более чем на ±0,1.

8.5 Асимметрия пика

Определяют асимметрию (отношение A / B) наибольшего пика в калибровочной смеси, как показано на рисунке 2.



Y — сигнал детектора;
X — время, с;
A — ширина переднего края пика на уровне 5 % его высоты, с;
B — ширина заднего края пика на уровне 5 % его высоты, с

Рисунок 2 — Асимметрия пика

Асимметрия пика должна быть не менее 0,5 и не более 2.0. Если асимметрия пика выходит за пределы указанных значений, проводят повторное испытание калибровочной смеси, используя при необходимости пробу меньшего размера или более разбавленный раствор для предотвращения искажения пика.

Примечание — Асимметрия часто указывает на перегрузку емкости колонки пробой, что приводит к смещению верхней точки пика относительно неперегруженных пиков. В случае перегрузки колонки может произойти искажение измеренных значений времени удерживания и, соответственно, появление ошибок при определении температуры кипения. Загрузка колонки жидкой фазой оказывает непосредственное влияние на допустимый размер пробы.

9 Калибровка

9.1 Протокол (порядок) выполнения испытания

9.1.1 Устанавливают и используют при проведении всех испытаний определенную последовательность действий для достижения максимальной воспроизводимости. Последовательность действий должна включать охлаждение термостата до начальной стартовой температуры, период времени для установления равновесия, введение пробы и запуск системы, проведение испытания и время выдерживания при конечной температуре.

9.1.2 После установки хроматографических параметров в соответствии с требованиями к проведению испытания программируют температуру колонки на максимальную используемую температуру и выдерживают при данной температуре в течение заданного времени. Руководствуясь протоколом выполнения испытания, охлаждают до начальной стартовой температуры.

9.1.3 Во время охлаждения и периода выдерживания для установления равновесия подготавливают интегратор/компьютер для получения данных. В случае выполнения калибровки времени удерживания или отклика детектора используют режим детектирования пика. При проведении испытаний проб и определении компенсации базовой линии используют режим интегрирования площадей отдельных срезов. Рекомендуемая частота регистрации срезов для метода, установленного в настоящем стандарте, составляет 1 Гц (один срез в секунду).

9.1.4 В определенное время, заданное последовательностью действий, вводят в хроматограф пробу калибровочной смеси или испытуемого продукта или не выполняют введение пробы (холостое испытание для определения смещения базовой линии). Одновременно с введением пробы запускают выполнение рабочего цикла хроматографа и снятие данных интегратором/компьютером. Соблюдают данный протокол выполнения испытания при проведении всех последующих испытаний проб, холостых испытаний, а также при проведении калибровки.

9.2 Проведение испытания с целью компенсации изменения базовой линии

9.2.1 Испытание с целью компенсации изменения базовой линии (холостое испытание для коррекции базовой линии) следует проводить как минимум один раз каждый день при проведении испытаний в соответствии с такой же процедурой, которая используется при испытаниях проб, но только без введения пробы.

Примечание — Необходимость проведения холостого испытания обусловлена характерным подъемом базовой линии вблизи максимальной температуры колонки. Факторами, влияющими на стабильность базовой линии, являются вымывание колонки, вымывание септы, регулирование температуры детектора, постоянство потока газа-носителя через колонку и детектор, утечки, дрейф показаний прибора.

9.2.2 Результат холостого испытания вычитают из результата испытания пробы для исключения из хроматографических данных площадей отдельных срезов, не относящихся к пробе.

Холостое испытание обычно проводится перед испытанием проб, но его проведение также может быть полезным между испытаниями проб или в конце испытаний проб для получения дополнительных данных, касающихся работы прибора и влияния, оказываемого остатком пробы от предыдущего испытания.

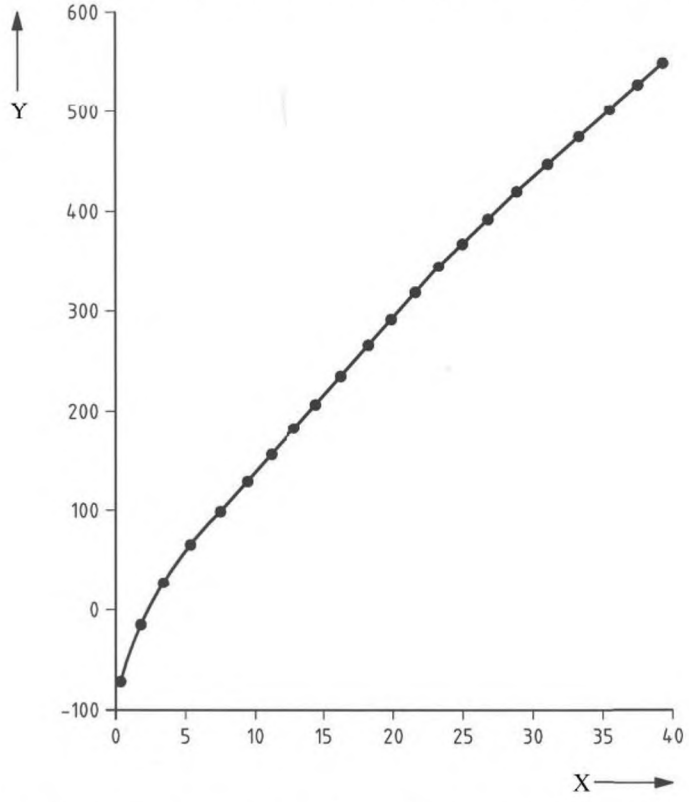
9.2.3 Холостое испытание проводят периодически в соответствии с протоколом выполнения испытания с целью получения представления о стабильности базовой линии.

9.3 Калибровка зависимости времени удерживания от температуры кипения

9.3.1 Калибровку зависимости времени удерживания от температуры кипения следует проводить как минимум один раз каждый день при проведении испытаний. Вводят аликвоту калибровочной смеси (приблизительно от 0,2 до 2,0 мкл) в хроматограф в соответствии с протоколом выполнения испытания.

9.3.2 На основании результатов анализа калибровочной смеси составляют калибровочную таблицу, записывая время удерживания и нормальную температуру кипения для каждого компонента смеси. Температуры кипения алканов приведены в таблице 1.

9.3.3 Строят график зависимости времени удерживания пика каждого компонента от соответствующей данному компоненту температуры кипения. Типовая калибровочная кривая показана на рисунке 3.



X — время удерживания, мин; Y — температура кипения, °C

Рисунок 3 — Типовая калибровочная кривая

9.3.4 Убеждаются в том, что калибровочные точки охватывают диапазон кипения пробы, включая его нижнюю и верхнюю точки. В идеальном случае калибровочный график зависимости времени удерживания от температуры кипения должен быть линейным, но на практике задача по настройке работы хроматографа, обеспечивающей полное исключение искривления кривой, трудно реализуема.

Примечание — Наибольшей способностью вызывать отклонение от линейности обладают алканы с низкими температурами кипения, которые элюируются из колонки относительно быстро и характеризуются наибольшим различием в температурах кипения: чем ниже начальная температура кипения пробы, тем ниже стартовая температура анализа.

9.4 Испытание стандартного образца

9.4.1 Стандартный образец (см. 5.5) используют для проверки процедуры хроматографирования и процедуры вычисления, предусмотренных методом настоящего стандарта.

Допускается использование вторичного стандартного образца при условии, что он удовлетворяет следующим критериям:

a) образец является аналогичным по природе и диапазону кипения пробам испытуемого продукта;

b) значения распределения диапазона кипения, характерные для образца, были получены путем усреднения результатов многократных испытаний вторичного стандартного образца, проведенных с использованием системы, надежная работа которой была предварительно установлена при испытании первичного стандартного образца.

9.4.2 Испытание первичного стандартного образца (см. 5.5) или вторичного стандартного образца следует проводить как минимум один раз каждый день при проведении испытаний. Анализ стандартных образцов проводят в соответствии с протоколом выполнения испытания (см. 9.1). Накапливают данные по площадям отдельных срезов и выполняют их обработку для представления результатов распределения диапазона кипения в соответствии с 12.1.

9.4.3 Результаты испытания стандартного образца (могут использоваться образцы из партии 1 или партии 2) не должны отклоняться от значений, установленных для конкретной партии в таблице 4, более чем на величину воспроизводимости согласно методу настоящего стандарта (см. 13.3).

Таблица 4 — Значения температуры в зависимости от количества отогнанного продукта для стандартного образца ASTM Gas Oil № 1

Процент отогнанного продукта	Партия № 1	Партия № 2
	Температура, °C	Температура, °C
IBP	114	115
5	143	151
10	169	176
15	196	201
20	221	224
30	258	259
40	287	289
50	312	312
60	332	332
70	354	354
80	376	378
90	404	407
95	425	428
FBP	475	475

10 Проведение испытания

10.1 Подготовка пробы

10.1.1 Количество вводимой пробы не должно перегружать емкость неподвижной фазы колонки и приводить к получению результатов, выходящих за пределы линейного диапазона детектора.

Примечание — Для продуктов с более узким диапазоном кипения требуется введение проб меньшего размера, чем для продуктов с более широким диапазоном кипения.

10.1.2 Емкость неподвижной фазы колонки можно оценить по хроматограмме калибровочной смеси (см. 5.4). Для определения максимального количества компонента, которое может выдержать неподвижная фаза без перегрузки, можно вводить различные объемы калибровочной смеси (см. при-

мечание в 8.5). Отмечают высоту пика для данного количества пробы. Максимальная интенсивность сигнала пика при анализе пробы не должна превышать данную высоту пика.

10.1.3 Пробы, обладающие достаточно низкой вязкостью для их отбора шприцем при температуре окружающей среды, следует вводить в хроматограф неразбавленными. Пробы, являющиеся слишком вязкими или воскообразными для их отбора шприцем, могут быть разбавлены дисульфидом углерода (см. 5.6).

10.1.4 Типовые объемы вводимых проб приведены в таблица 5 и 6.

Таблица 5 — Типовые объемы вводимой пробы для насадочных колонок

Загрузка неподвижной фазы, %	Объем неразбавленной пробы, мкл
10	1,0
5	0,5

Таблица 6 — Типовые объемы вводимой пробы для капиллярных колонок

Толщина пленки	Объем неразбавленной пробы, мкл
0,8–1,5	0,1–0,2
1,8–3,0	0,1–0,5
3,0–5,0	0,2–1,0

10.2 Анализ пробы

Вводят аликвоту пробы в газовый хроматограф в соответствии с протоколом выполнения испытания (см. 9.1). Одновременно с введением пробы запускают выполнение рабочего цикла хроматографа и снятие данных интегратором/компьютером.

11 Обработка результатов

11.1 Корректируют площади отдельных срезов с учетом холостого отклика детектора (без введения пробы) путем вычитания из площади каждого отдельного среза, полученной для пробы, площади соответствующего ему отдельного среза с эквивалентным временем, полученной без введения пробы. Суммируют скорректированные площади отдельных срезов для получения суммарного скорректированного значения площади для каждого интервала времени во время испытания.

11.2 В точке хроматограммы в конце анализа, начиная с которой базовая линия становится стабильной, регистрируют общую суммарную площадь пиков. Перемещаются назад вдоль хроматограммы до точки, в которой суммарная площадь пиков будет составлять 99,5 % от общей площади. Отмечают данную точку в качестве температуры конца кипения (FBP).

Примечание — Определение положения температуры конца кипения может стать наиболее сложным этапом для метода настоящего стандарта. Некоторые пробы имеют чрезвычайно вытянутую конечную область хроматограммы из-за постепенного уменьшения количеств тяжелых компонентов. Данное обстоятельство совместно с характерной склонностью хроматографической базовой линии к подъему в конце анализа в результате вымывания септы или колонки или элюирования следовых количеств тяжелых компонентов, оставшихся от предыдущих проб, может сделать невозможным точный возврат хроматограммы к исходной базовой линии, установившейся до температуры начала кипения пробы. Поэтому процедурой, обеспечивающей получение наиболее удовлетворительных результатов, является анализ хроматограммы и значений площади пиков для каждого интервала времени вблизи окончания анализа для определения точки, в которой скорость изменения хроматографического сигнала достигает постоянного низкого значения, характеризуемого изменением суммарного значения площади пиков не более 0,000 01 % в секунду.

11.3 Анализируют значения площади пиков в начале испытания для определения точки, в которой значение суммарной площади пиков будет составлять 0,5 % от общей площади. Отмечают данную точку в качестве температуры начала кипения пробы (IPB). Сигнал детектора для дисульфида углерода (в случае его использования в качестве растворителя) при проведении вычислений не учитывают.

11.4 Делят суммарное значение площади для каждого временного интервала между температурами начала и конца кипения на значение общей площади и умножают на 100 для получения процента отогнанной пробы для каждого временного интервала.

11.5 Представляют в табличном виде суммарное значение процента отогнанного продукта для каждого временного интервала и значение времени удерживания в конечной точке интервала. Используя при необходимости метод линейной интерполяции, определяют время удерживания, соответствующее каждому значению процента отогнанного продукта в диапазоне от 1 % до 99 %.

11.6 Для каждого значения процента отогнанного продукта и характерного для него значения времени удерживания определяют соответствующую температуру кипения по калибровочной таблице (см. 9.3.2). Для определения зависимости между точками табличных данных используют метод линейной интерполяции.

12 Выражение результатов

12.1 Записывают в протокол испытания значения температур кипения с округлением до 0,5 °С через интервалы 1 % в диапазоне от 1 % до 99 %, а также значения температуры начала кипения (IPB) и температуры конца кипения (FBP).

12.2 Если требуется построение кривой распределения диапазона кипения, то используя чертежную бумагу с равномерной разметкой строят график, откладывая на нем каждое значение температуры кипения в зависимости от соответствующего ему значения процента отогнанного продукта. Значение температуры начала кипения (IBP) откладывают в точке, соответствующей 0 % отогнанного продукта, значение температуры конца кипения – в точке, соответствующей 100 % отогнанного продукта. Соединяют точки проведением плавной линии.

13 Прецизионность метода

13.1 Общие положения

Показатели прецизионности, полученные в результате статистического анализа результатов межлабораторных испытаний в соответствии [2], приведены в 13.2 и 13.3.

13.1 Повторяемость

Расхождение между двумя результатами испытаний, полученными одним и тем же оператором при работе на одном и том же оборудовании при одинаковых условиях испытания на идентичном испытуемом продукте в течение длительного промежутка времени при нормальном и правильном выполнении метода, только в одном случае из двадцати может превысить значения, приведенные в таблице 7.

Таблица 7 — Показатели повторяемости

Процент отогнанного продукта	Повторяемость, °С
IPB	0,011X
5 %	0,0032(X + 100)
10 % – 40 %	0,8
50 % – 90 %	1,0
95 %	1,2
FBP	3,2
X — среднее арифметическое значение двух сравниваемых результатов, °С.	

13.2 Воспроизводимость

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами испытаний, полученными разными операторами в разных лабораториях на идентичном испытуемом продукте в течение длительного промежутка времени при нормальном и правильном выполнении метода, только в одном случае из двадцати может превысить значения, приведенные в таблице 8.

Таблица 8 — Показатели воспроизводимости

Процент отогнанного продукта	Повторяемость, °С
IPB	0,066X
5 % – 20 %	0,015(X + 100)
30 %	0,013(X + 100)
40 % – 90 %	4,3
95 %	5,0
FBP	11,8
X — среднее арифметическое значение двух сравниваемых результатов, °С.	

14 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать по крайней мере следующую информацию:
a) ссылку на настоящий стандарт;
b) тип испытуемого продукта и информацию для его полной идентификации;
c) результат испытания (см. раздел 12);
d) любое отклонение, по соглашению или иное, от установленного метода;
e) дату испытания.

Приложение А
(справочное)

Вычисление данных, эквивалентных данным по ISO 3405

А.1 Область применения

В настоящем приложении приведена корреляционная модель для вычисления данных, эквивалентных данным по ISO 3405 [1], на основании полученных результатов определения распределения диапазона кипения методом газовой хроматографии в соответствии с настоящим стандартом.

Корреляционная модель позволяет получить надежные результаты только для проб дизельных и авиационных топлив, указанных в разделе 1.

Валидация корреляционной модели была проведена методом дисперсионного анализа в соответствии с [8].

С помощью настоящего приложения могут быть получены надежные расчетные данные, эквивалентные данным по ISO 3405.

В А.4 описано вычисление процента отогнанного продукта при граничных значениях температурных интервалов на основании данных, полученных с использованием настоящей корреляционной модели.

А.2 Проведение вычисления

Данные, эквивалентные результатам определения по ISO 3405, вычисляют на основании данных, полученных по методу настоящего стандарта, с использованием формулы А.1 и коэффициентов, установленных в таблице А.1.

$$t_n = a_0 + a_1 \times T_{n-1} + a_2 \times T_n + a_3 \times T_{n+1}, \quad (A.1)$$

где t_n — температура кипения при n-м значении процента отогнанного продукта, эквивалентная температуре по ISO 3405;

a_i — i-е значение коэффициента согласно таблице А.1;

T_n — температура кипения при n-м значении процента отогнанного продукта, вычисленная в соответствии с разделом 12.

А.3 Подтверждающие данные

Корреляционная модель основана на данных, полученных при испытании 46 проб авиационного топлива и 39 проб дизельного топлива с использованием метода по ISO 3405 и метода, установленного в настоящем стандарте. На основании указанных данных корреляционная модель была определена методом регрессии, задающей коэффициенты для значений процента отогнанного продукта. Модель остаточного смещения определена с использованием метода, установленного в [8], на основании набора данных, полученных в результате выполнения программы межлабораторных перекрестных проверок, предусматривавшей проведение испытаний 5 авиационных топлив и 6 дизельных топлив с участием 38 лабораторий, использовавших метод, установленный в настоящем стандарте, и 201 лаборатории, использовавшей метод по ISO 3405.

Корреляционную модель смещения применили для коррекции результатов основной корреляционном модели, в результате чего была получена матрица новых коэффициентов корреляции, приведенных в таблице А.1.

$$t_n = a_0 + a_1 \times T_{n-1} + a_2 \times T_n + a_3 \times T_{n+1}, \quad (A.1)$$

где t_n — температура кипения при n-м значении процента отогнанного продукта, эквивалентная температуре по ISO 3405;

a_i — i-е значение коэффициента согласно таблице А.1;

T_n — температура кипения при n-м значении процента отогнанного продукта по методу настоящего стандарта.

Таблица А.1 — Коэффициенты корреляции

t_n	a_0	a_1	a_2	a_3	T_n		
IBP	25,351	0,322 16	0,711 87	−0,042 21	T_{IBP}	T_5	T_{10}
5 %	18,822	0,066 02	0,158 03	0,778 98	T_{IBP}	T_5	T_{10}
10 %	15,173	0,201 49	0,306 06	0,482 27	T_5	T_{10}	T_{20}
20 %	13,141	0,226 77	0,290 42	0,460 23	T_{10}	T_{20}	T_{30}
30 %	5,776	0,372 18	0,303 13	0,311 18	T_{20}	T_{30}	T_{50}
50 %	6,375	0,077 63	0,689 84	0,183 02	T_{30}	T_{50}	T_{70}
70 %	−2,84	0,163 66	0,421 02	0,382 52	T_{50}	T_{70}	T_{80}
80 %	−0,215	0,256 14	0,409 25	0,279 95	T_{70}	T_{80}	T_{90}
90 %	0,099	0,243 35	0,320 51	0,373 57	T_{80}	T_{90}	T_{95}
95 %	0,898	−0,097 90	1,038 16	−0,008 94	T_{90}	T_{95}	T_{FBP}
FBP	19,444	−0,381 61	1,085 71	0,177 29	T_{90}	T_{95}	T_{FBP}

А.4 Вычисление объемного процента отогнанного продукта

Значение x, % (V/V), отогнанного продукта при определенной температуре кипения фракции может быть получено интерполяцией между двумя известными значениями процента отогнанного продукта с использованием формулы А.2:

$$x = x_1 + (y - y_1)\frac{(x_2 - x_1)}{(y_2 - y_1)}, \quad (A.2)$$

где y — температура, при которой требуется определить процент отогнанного продукта;
x_1 — известное значение процента отогнанного продукта при температуре ниже y;
x_2 — известное значение процента отогнанного продукта при температуре выше y;
y_1 — температура кипения фракции, соответствующая значению x_1;
y_2 — температура кипения фракции, соответствующая значению x_2.

Пример типового вычисления приведен в таблицах А.2 и А.3.

Таблица А.2 — Пример данных по температурам кипения в зависимости от объемного процента отогнанного продукта

Объем отогнанного продукта, % (V/V)	Температура, °С
0,5	199,9
5,0	215,6
10,0	228,2
20,0	246,8
30,0	261,3
50,0	280,5
70,0	305,3
80,0	318,1
90,0	335,4
95,0	348,7
99,5	365,4

Таблица А.3 — Значения объема отогнанного продукта в процентах, вычисленные на основании данных, приведенных в таблице А.2

Температура кипения фракции, °С	Объем отогнанного продукта, % (V/V)
250	22,2
350	95,4

А.5 Прецизионность и смещение

Воспроизводимость данных, полученных в результате пересчета хроматографических данных в эквивалентные данные по ISO 3405, соответствует воспроизводимости газохроматографических данных, приведенной в 13.3.

Межметодная воспроизводимость данных, полученных после пересчета результатов испытания по методу настоящего стандарта в эквивалентные данные по ISO 3405, приведена в таблице А.4.

Таблица А.4 — Межметодная воспроизводимость

t_n	IBP	5 %	10 %	20 %	30 %	50 %	70 %	80 %	90 %	95 %	FBP
R	13,71	11,80	10,73	8,83	7,39	6,96	7,03	7,62	8,85	17,32	12,94
R — воспроизводимость, °С.											

Воспроизводимость рассчитанных значений количества отогнанного продукта в % (*V/V*) при 250 °С и 350 °С можно оценить на основании данных, приведенных в таблице 8, путем линейной интерполяции между ближайшими значениями ниже и выше рассчитанного значения количества отогнанного продукта.

Пример вычисления воспроизводимости R для результатов, приведенных в таблице А.3:

***R* = 5,2 °С при 20 % и *R* = 4,7 °С при 30 %** → ***R* = 5,1 °С при 22,2 % (V/V)**

***R* = 5 °С при 95 % и *R* = 11,8 °С при 99,5 %** → ***R* = 5,5 °С при 95,4 % (V/V)**

Приложение В
(справочное)

Ускоренный метод испытания

В.1 Общие положения

Широкое применение метода испытания, установленного в настоящем стандарте, обуславливает необходимость в сокращении времени, требуемом для проведения испытания. Время испытания может быть уменьшено в 5 раз без проведения какого-либо усовершенствования конструкции прибора. В настоящем приложении описаны условия проведения испытания для сокращения времени оригинального испытания с 40 мин до значения, составляющего менее 10 мин. Методы с аналогичной продолжительностью испытания обычно называют ускоренными методами.

В литературе описаны методы имитации дистилляции, при использовании которых продолжительность испытания составляет менее 2 мин. Данные методы называют быстрыми методами испытания и в настоящем приложении не описаны.

Дополнительные данные приведены в исследовательском отчете [9].

В.2 Проведение испытания

В.2.1 Параметры колонки, требуемые для проведения ускоренного испытания, должны соответствовать требованиям, приведенным в таблице 3, за исключением скорости программирования, которая обычно устанавливается на значение 35 °С/мин. В таблице В.1 приведены типовые рабочие условия хроматографирования.

Таблица 2 — Типовые характеристики колонки для проведения ускоренного испытания

Длина колонки, м	10
Внутренний диаметр колонки, мм	0,53
Неподвижная фаза	HP-1
Толщина неподвижной фазы, мм	0,88
Газ-носитель	Гелий
Расход газа-носителя, мл/мин	26
Начальная температура колонки, °С	40
Конечная температура колонки, °С	360
Скорость программирования, °С/мин	35
Детектор	ПИД
Температура детектора, °С	360
Начальная температура инжектора, °С	100
Скорость программирования инжектора, °С/мин	35
Конечная температура инжектора, °С	360
Размер пробы, мкл	0,1
Концентрация пробы, % (*m*/*m*)	Без разбавления

В.2.2 Частота регистрации срезов, указанная в 9.1.3, должна быть настроена таким образом, чтобы общее количество точек измеренных данных оставалось около 1500.

В.2.3 Условия анализа, приведенные в 6.2, соблюдаться не будут, например время удерживания, соответствующее IPB, будет меньше 1 мин. Негативное влияние на результаты анализа не выявлено.

В.3 Подтверждающие материалы

Сравнение между методом испытания, установленным в основной части настоящего стандарта (стандартный метод), и ускоренным методом было проведено на основании данных, полученных на 40 и 26 приборах соответственно.

В.4 Прецизионность и смещение

Повторяемость — в соответствии с таблицей 7 (см. [9]).

Воспроизводимость — в соответствии с таблицей 7 (см. [9]).

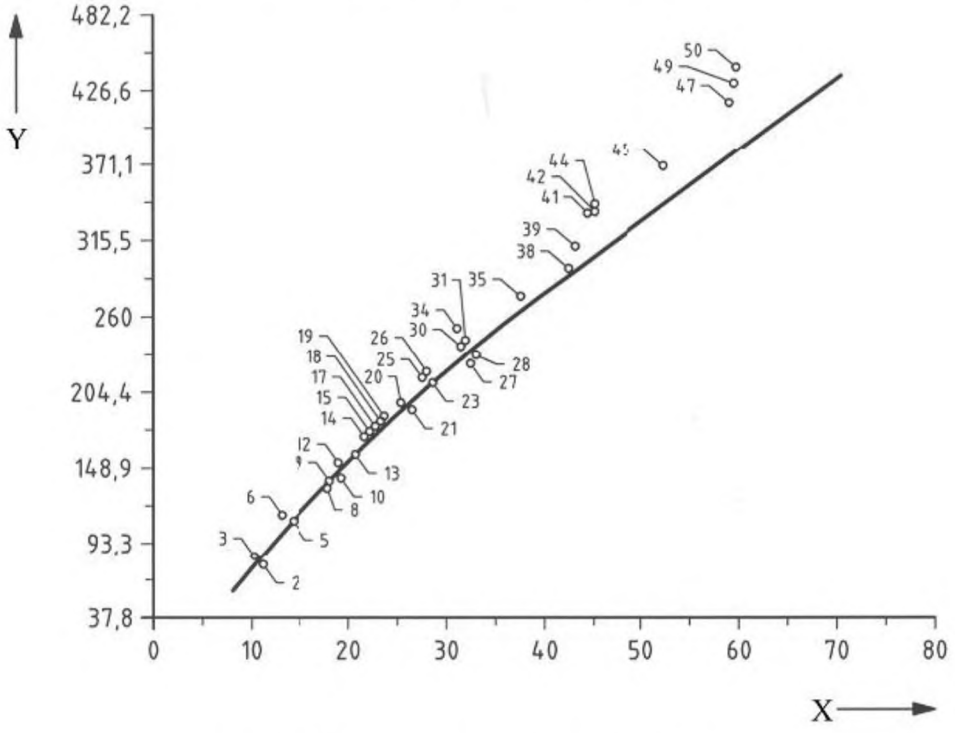
При проведении сравнительных исследований существенное смещение между стандартным и ускоренным методами выявлено не было [9]. В случае применения ускоренного метода следует проводить испытание первичного стандартного образца (см. 5.5), позволяющее проверить смещение.

Приложение С
(справочное)

Температуры кипения алкановых углеводородов изомерного строения

С.1 Существует явное несоответствие некоторых высококипящих полициклических соединений соотношению между температурой кипения и временем удерживания. При сравнении значений времени удерживания данных соединений со значениями времени удерживания *н*-алканов с эквивалентными температурами кипения при атмосферном давлении видно, что данные циклические соединения элюируются из колонки с неподвижной фазой на основе силиконового каучука раньше. Кривая для 36 соединений, отличных от *н*-алканов, точки которой отложены вдоль калибровочной кривой, построенной только для *н*-алканов, приведена на рисунке С.1. Наименования соединений, соответствующих пронумерованным точкам, приведены в таблице С.1. На рисунке С.1 приведен график зависимости температуры кипения при атмосферном давлении от измеренного времени удерживания.

В случае применения колонок с различным процентным содержанием неподвижной фазы или различных скоростей программирования температуры наклон и кривизна кривой для *н*-алканов (сплошной линии) остаются практически одинаковыми. Отклонение температур кипения при перегонке, полученных по кривой, от истинных температур кипения для некоторых соединений приведены в таблице С.2. Отклонения, полученные при откладывании значений температуры кипения при 1,333 кПа относительно значений при 101,325 кПа, также приведены в указанной таблице. Видно, что отклонение значений при давлении 1,333 кПа намного ниже. Это свидетельствует о том, что данные, характеризующие процесс перегонки, получаемые методом газовой хроматографии, максимально приближены к данным, получаемым при перегонке при пониженном давлении. Поскольку кривые зависимости давления насыщенных паров от температуры для полициклических соединений не имеют такие же наклон и кривизну, которые имеют соответствующие кривые для *н*-алканов, будет существовать явное несоответствие при использовании температур кипения *н*-алканов при атмосферном давлении.



X — время удерживания, мин; *Y* — температура кипения, °С

Рисунок С.1 — Соотношение между температурой кипения и временем удерживания для некоторых полициклических соединений с высокими температурами кипения

Таблица С.1 — Наименования соединений, соответствующих пронумерованным точкам на рисунке С.1

№	Температура кипения, °С	Соединение
2	80	Бензол
3	84	Тиофен
5	111	Толуол
6	116	Пиридин
8	136	2,5-Диметилтиофен
9	139	1,4-Ксилол
10	143	Дипропилсульфид
12	152	Кумол
13	159	*транс*-Гексагидроиндан
14	171	Дец-1-ен
15	173	втор-Бутилбензол
17	178	2,3-Дигидроиндан
18	183	Бутилбензол
19	186	*транс*-Декалин
20	194	*цис*-Декалин
21	195	Дипропилдисульфид
23	213	Додец-1-ен
25	218	Нафталин
26	221	2,3-Бензотиофен
27	227	Диамилсульфид
28	234	1,3,5-Три-изопропилбензол
30	241	2-Метилнафталин
31	245	1-Метилнафталин
34	254	Индол
35	279	Аценафтен
38	298	Децилбензол
39	314	Октадец-1-ен
41	339	Фенантрен
42	342	Антрацен
44	346	Акридин
45	395	Пирен
47	424	Трифенилен
49	438	Нафтацен
50	447	Кризол

Таблица С.2 — Отклонение значений температуры кипения, полученных по методу настоящего стандарта, от значений истинных температур кипения

Соединение	Истинная температура кипения (true boiling point, TBP) при атмосферном давлении, °С	Отклонение от истинной температуры кипения	
		при 101,325 кПа, °С	при 1,333 кПа, °С
Бензол	80	+4	−2
Тиофен	86	+4	+1
Толуол	111	+2	−1
1,4-Ксилол	139	0	+2
Додец-1-ен	213	0	0
Нафталин	218	−12	−4
2,3-Бензотиофен	221	−13	0
2-Метилнафталин	241	−12	−2
1-Метилнафталин	245	−12	−5
Дибензотиофен	332	−32	−6
Фенантрен	339	−35	−8
Антрацен	342	−36	−8
Пирен	395	−48	−16
Кризол	447	−60	А
А – для кризола данные при давлении 1,333 кПа отсутствуют.			

С.2 Однако указанное несоответствие не вносит существенную погрешность относительно процедур лабораторной перегонки, поскольку в данных процедурах при достижении температуры на верху колонны приблизительного значения 260 °С давление уменьшается для предотвращения разложения пробы, т. е. для данных, получаемых при перегонке, характерны те же отклонения, которые наблюдаются при определении данных, характеризующих перегонку, методом газовой хроматографии. Сравнение данных по истинным температурам кипения, полученных при перегонке, с данными, полученными при имитации перегонки методом газовой хроматографии, для трех высококипящих нефтяных фракций приведено в таблице С.3.

С.3 Особый интерес представляет нефтяная эмульсия, поскольку она характеризуется высоким процентным содержанием ароматических соединений, а газойль коксования с высоким содержанием серы должен содержать циклические соединения серы и комплексные олефины.

Таблица С.3 — Средние значения фермента для каждого изученного уровня в каждой матрице

% по массе	Прямогонный газойль		Газойль коксования с высоким содержанием серы		Декантат	
	TBP [A], °C	GC [B], °C	TBP [A], °C	GC [B], °C	TBP [A], °C	GC [B], °C
IB	230	215	223	209	190	176
10	269	263	274	259	318	302
20	304	294	296	284	341	338
30	328	321	316	312	357	358
40	343	348	336	344	377	375
50	367	373	356	364	390	391
60	394	398	377	386	410	409
70	417	424	399	410	425	425
80	447	451	427	434	445	449
90	–	448	462	467	–	469
95	–	511	482	494	–	492
100	–	541	–	–	–	541

[A] TBP — истинная температура кипения.

[B] GC — температура кипения, определенная в соответствии с настоящим стандартом (методом газовой хроматографии).

Библиография

[1] ISO 3405: Petroleum products — Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure
(Нефтепродукты. Определение фракционного состава при атмосферном давлении)

[2] ISO 4259 Determination and application of precision data in relation to methods of test
(Нефтепродукты. Определение и применение данных прецизионности в отношении методов испытания)

[3] IP 406/14 Petroleum products — Determination of boiling range distribution by gas chromatography
(Нефтепродукты. Определение распределения диапазона кипения методом газовой хроматографии)

[4] ASTM D2887–13 Standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography
(Стандартный метод определения распределения диапазона кипения нефтяных фракций газовой хроматографией)

[5] IP 123 Petroleum products — Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure
(Нефтепродукты. Определение фракционного состава при атмосферном давлении)

[6] ASTM D86 Standard test method for distillation of petroleum products at atmospheric pressure
(Стандартный метод определения фракционного состава нефтепродуктов при атмосферном давлении)

[7] API Project 44 Report, october, 1972
(Исследовательский отчет, октябрь, 1972)

[8] ASTM D6708–13 Standard practice for statistical assessment and improvement of expected agreement between two test methods that purport to measure the same property of a material
(Стандартное руководство по статистической оценке и улучшению ожидаемой согласованности между результатами двух методов испытания, предназначенных для определения одинакового свойства продукта)

[9] EI Research Report IP 406/05 Determination of boiling range distribution of distillates and lubricating oils — Gas chromatography method — Precision Evaluation in IP 406
(Определение распределения диапазона температур кипения дистиллятов и смазочных масел. Метод газовой хроматографии. Оценка прецизионности метода IP 406)

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
ISO 3170	–	*
ISO 3171	–	*
* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта либо соответствующий данному международному стандарту государственный стандарт.		

УДК 665.7.046.71:543.544.3(083.74)(476) МКС 75.080 IDT
Ключевые слова: нефтепродукты, распределение диапазона кипения, метод газовой хроматографии

Ответственный за выпуск *О. В. Каранкевич*

Сдано в набор 25.07.2017. Подписано в печать 11.08.2017. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 3,49 Уч.-изд. л. 1,48 Тираж 2 экз. Заказ 1755

Издатель и полиграфическое исполнение:
Научно-производственное республиканское унитарное предприятие
«Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/303 от 22.04.2014
ул. Мележа, 3, комн. 406, 220113, Минск.