



## **ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

---

### **Газохроматографический метод определения МТБЭ, ЭТБЭ, ТАМЭ, ДИПЭ, трет-амилового спирта и спиртов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> в бензине**

(ASTM D 4815 – 09 Standard test method for determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl alcohol and C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> alcohols in gasoline by gas chromatography depentanization of gasoline and naphthas, IDT)

**СТ РК АСТМ Д 4815 – 2010**

**Издание официальное**

Данный государственный стандарт основан на ASTM D 4815-09 «Standard test method for determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl alcohol and C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> alcohols in gasoline by gas chromatography depentanization of gasoline and naphthas», авторское право принадлежит АСТМ Интернешнел, 100 Барр Харбор Драйв, Вест Конекшен, Штат Пенсильвания, 19428, США. Переиздается с разрешением АСТМ Интернешнел

**Комитет технического регулирования и метрологии  
Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан  
(Госстандарт)**

**Астана**

## Предисловие

**1 ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН** Республиканским государственным предприятием «Казахстанский институт стандартизации и сертификации» и Товариществом с ограниченной ответственностью «Sonar Consulting and Trading Company Ltd»

**2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан от 6 декабря 2010 г. № 545-од

**3** Настоящий стандарт идентичен Американскому национальному стандарту ASTM D 4815 – 09 Standard test method for determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl alcohol and C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> alcohols in gasoline by gas chromatography depentanization of gasoline and naphthas, авторское право принадлежит АСТМ Интернешнел, 100 Барр Харбор Драйв, Вест Конекшен, Штат Пенсильвания, 19428, США. Переиздается с разрешением АСТМ Интернешнел.

Американский национальный стандарт разработан Комитетом D02 ASTM по нефтепродуктам и смазочным веществам, прямую ответственность за данный метод несет Подкомитет D02,04,0L по методам газовой хроматографии.

Перевод с английского языка (en).

Официальный экземпляр Американского национального стандарта ASTM D 4815 – 09, на основе которого подготовлен настоящий государственный стандарт и на которые даны ссылки, имеется в Комитете технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан.

Настоящий стандарт подготовлен на основе перевода на русский язык, выполненного ТОО «INSEL».

В настоящий стандарт внесены редакционные изменения в связи с особенностями построения государственной системы технического регулирования, которые выделены по тексту курсивом.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования Американского национального стандарта.

В разделе «Нормативные ссылки» и тексте стандарта ссылочные международные стандарты, международные документы актуализированы.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

**4** В настоящем стандарте реализованы нормы закона Республики Казахстан «О техническом регулировании» от 9 ноября 2004 года № 603-ІІ

**5 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ  
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ**

2017 год  
5 лет

**6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом указателе «Нормативные документы по стандартизации Республики Казахстан», а текст изменений и поправок - в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Государственные стандарты Республики Казахстан». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Государственные стандарты Республики Казахстан»

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан

## Содержание

|                |                                                                                                                                                               |    |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1              | Область применения                                                                                                                                            | 1  |
| 2              | Нормативные ссылки                                                                                                                                            | 2  |
| 3              | Термины, определения и <i>сокращения</i>                                                                                                                      | 2  |
| 4              | Краткое описание <i>газохроматографического</i> метода                                                                                                        | 3  |
| 5              | Значимость и применение <i>газохроматографического метода</i>                                                                                                 | 4  |
| 6              | Аппаратура                                                                                                                                                    | 4  |
| 7              | Реактивы и материалы                                                                                                                                          | 8  |
| 8              | Подготовка наполнителей колонки                                                                                                                               | 9  |
| 9              | Отбор проб                                                                                                                                                    | 9  |
| 10             | Подготовка колонки ТСЕР с микронаполнением                                                                                                                    | 9  |
| 11             | Подготовка аппаратуры и создание условий                                                                                                                      | 9  |
| 12             | Калибровка                                                                                                                                                    | 11 |
| 13             | Процедура <i>хроматографического анализа</i>                                                                                                                  | 15 |
| 14             | Расчеты и подготовка отчета                                                                                                                                   | 15 |
| 15             | Точность                                                                                                                                                      | 17 |
| Приложение А   | <i>(информационное)</i> Интерференция вследствие присутствия углеводородов                                                                                    | 22 |
| Приложение Д.А | <i>(информационное)</i> Сведения о соответствии государственных (межгосударственных) стандартов ссылочным международным стандартам (международным документам) | 23 |

## ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

**Газохроматографический метод определения  
МТБЭ, ЭТБЭ, ТАМЭ, ДИПЭ,  
трет-амилового спирта и спиртов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> в бензине****Standard test method for determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE,  
tertiary-Amyl alcohol and C1 to C4 alcohols in gasoline by gas chromatography  
depentanization of gasoline and naphthas**

Дата введения 2012-01-01

**1 Область применения**

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод для определения эфиров и спиртов в бензинах при помощи газовой хроматографии. Специальными определяемыми соединениями являются метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ), трет-амил-метиловый эфир (ТАМЭ), диизопропиловый эфир (ДИПЭ), метанол, этанол, изопропанол, *n*-пропанол, изобутанол, трет-бутанол, *втор*-бутанол, *n*-бутанол и трет-пентанол (трет-амиловый спирт).

1.2 Отдельные эфиры определяются в диапазоне массовой доли от 0,20 % до 20,00 %. Отдельные спирты определяются в диапазоне массовой доли от 0,20 % до 12,00 %. Представлены формулы, используемые для преобразования в массовую долю кислорода и в объемные доли отдельных соединений. При концентрациях менее 0,20 % массовой доли, имеется возможность создания углеводородами интерференции с несколькими эфирами и спиртами. Предел отчетности 0,20 % массовой доли проверялся для бензинов с максимальным содержанием олефинов 10,00 % объемной доли. Имеется вероятность того, что для бензинов, содержащих менее 10,00 % объемной доли олефинов, интерференция способна составлять более 0,20 % массовой доли. В Приложении А приводится хроматограмма, отображающая интерференцию (*наложение пиков*), которая наблюдается при исследовании бензина, содержащего 10 % объемной доли олефинов.

1.3 Топлива на основе спирта (например, М-85 и Е-85), производная МТБЭ, *продукт* этанол и денатурированный спирт определенным образом исключены из области применения данного метода. Содержание метанола в топливе М-85 рассматривается как выходящее за рамки рабочего диапазона данной системы.

1.4 Бензол, в случае обнаружения, не может проходить количественную оценку с использованием *данного* метода, и должен анализироваться при помощи альтернативного метода (см. ASTM D 3606 (Метод определения)).

1.5 Указанные в единицах СИ значения принимаются за стандартные. Предоставляются альтернативные единицы, которые применяются повсеместно, чтобы повысить степень ясности и помочь пользователям в применении *данного* метода.

Настоящий стандарт не предусматривает рассмотрение всех связанных с его использованием вопросов техники безопасности.

ПРИМЕЧАНИЕ Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за внедрение подходящих практических методов обеспечения безопасности и охраны труда, а также определение применимости нормативно-правовых ограничений перед использованием настоящего стандарта.

## 2 Нормативные ссылки

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

СТ РК 1.9-2007 Государственная система технического регулирования Республики Казахстан. Порядок применения международных, региональных и национальных стандартов иностранных государств, других нормативных документов по стандартизации в Республике Казахстан.

ASTM D 1298-99 (2005)\* Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method (Стандартный метод исследования плотности, относительной плотности (удельного веса) или API плотности сырой нефти и жидких нефтепродуктов при помощи гидрометра).

ASTM D 1744-92\* Test Method for Water in Liquid Petroleum Products by Karl Fischer Reagent (Стандартный метод определения содержания воды в жидких нефтепродуктах при помощи реактива Карла Фишера).

ASTM D 3606-07\* Test Method for Determination of Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography (Газохроматографический метод определения бензола и толуола в товарных автомобильном и авиационном бензинах).

ASTM D 4052-09\* Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter (Стандартный метод определения плотности и относительной плотности жидкостей при помощи цифрового ареометра).

ASTM D 4057-06\* Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products (Стандартная методика ручного отбора проб нефти и нефтепродуктов).

ASTM D 4307-99 (2010)\* Practice for Preparation of Liquid Blends for Use as Analytical Standards (Стандартный практикум для подготовки жидких смесей для использования в качестве аналитических стандартов).

ASTM D 4420-94 (1999)<sup>-1</sup>\* Test Method for Determination of Aromatics in Finished Gasoline by Gas Chromatography (Стандартный метод определения содержания ароматических углеводородов в готовом бензине при помощи газовой хроматографии).

*ПРИМЕЧАНИЕ* При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Нормативные документы по стандартизации Республики Казахстан», по состоянию на текущий год и соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

## 3 Термины, определения и сокращения

В настоящем стандарте применяются следующие термины с соответствующими определениями и сокращения.

---

\* Применяется в соответствии с СТ РК 1.9.

### 3.1 Термины и определения

**3.1.1 Малообъемный соединитель** (low volume connector): Специальная муфта для соединения двух отрезков труб внутренним диаметром 1,6-мм и менее. Иногда *данный* соединитель упоминается как муфта с нулевым мертвым объемом.

**3.1.2 Оксигенат** (oxygenate): Любое кислородосодержащее органическое соединение, которое может применяться в качестве топлива или присадки к топливу (например, разнообразные спирты и эфиры).

**3.1.3 Отношение деления потока** (split ratio): В капиллярной газовой хроматографии соотношение полного потока газа-носителя к впуску отбора проб и потока газа-носителя к капиллярной колонке, выраженное Формулой (1):

$$\text{Отношение деления потока} = (S + C)/C, \quad (1)$$

где  $S$  – расход на дозаторе-делителе;

$C$  – расход на выпуске колонки.

**3.1.4 Третичный амиловый спирт** (tert-amyl alcohol): Трет-пентанол.

### 3.2 Сокращения

*В настоящем стандарте используются следующие сокращения:*

ДИПЭ – Диизопропиловый эфир;

ЭТБЭ – Этил-трет-бутиловый эфир;

МТБЭ – Метил-трет-бутиловый эфир;

ТАМЭ – Трет-амил-метиловый эфир;

ТСЕР – 1,2,3-трис-(2-циано)-этоксипропан – жидкая фаза для газовой хроматографии;

WCOT – Тип капиллярной газовой хроматографической колонки, подготовленной посредством покрытия внутренней стенки капилляра тонкой пленкой неподвижной фазы.

## 4 Краткое описание газохроматографического метода

4.1 Подходящий внутренний образец (например, 1,2-диметоксиэтан (диметиловый эфир этиленгликоля)) добавляется к пробе, которая затем вводится в газовый хроматограф, оснащенный двумя колонками и клапаном переключения между колонками. Проба сначала проходит на полярную колонку ТСЕР, которая извлекает более легкие углеводороды для отведения, и удерживает оксигенированные и более тяжелые углеводороды.

4.2 После элюирования метилциклопентана, но до элюирования ДИПЭ и МТБЭ, из полярной колонки, клапан переключается для обращения потока оксигенатов на неполярную колонку WCOT. Спирты и эфиры элюируют из неполярной колонки в порядке температуры кипения, до извлечения каких-либо основных углеводородных компонентов.

4.3 После извлечения бензола и ТАМЭ из неполярной колонки, клапан переключения колонок возвращается в исходное положение для обращения потока тяжелых углеводородов.

4.4 Извлеченные (элюированные) компоненты обнаруживаются плазменно-ионизационным или термокондуктометрическим детектором. Регистрируется показание детектора, пропорциональное концентрации компонента; измеряются площади пиков; и концентрация каждого компонента рассчитывается с учетом внутреннего образца.

## 5 Значимость и применение газохроматографического метода

5.1 Эфиры, спирты, и другие оксигенаты могут добавляться в бензин для увеличения октанового числа и снижения выбросов. Тип и концентрация различных оксигенатов определяются и регулируются с целью обеспечения приемлемого качества товарного бензина. Обеспечение дорожных качеств автомобиля, давление пара, расслоение, выхлопные газы и выбросы в результате испарения представляют собой некоторые из проблем, связанных с оксигенированными видами топлива.

5.2 Данный метод применяется к контролю качества при производстве бензина и к определению преднамеренных или сторонних добавлений оксигенатов или загрязнения.

## 6 Аппаратура

### 6.1 Хроматограф

Несмотря на то, что для данных видов анализа может применяться любая газовая хроматографическая система, способная надлежащим образом разделять эфиры и спирты, которые представлены в Таблице 1, установлено, что приемлемым является газохроматографический прибор, который может эксплуатироваться при условиях, представленных в Таблице 2, и оборудован системой переключения колонок и обращения потока, аналогичной показанной на Рисунке 1.

Регуляторы расхода газа-носителя должны быть способны обеспечивать точное регулирование в тех случаях, когда *необходимые* значения расхода являются низкими (см. Таблицу 2). Регуляторы давления и манометры должны обеспечивать возможность точного регулирования для стандартных *необходимых* давлений.

**Таблица 1 – Соответствующие физические константы и характеристики удерживания для условий использования комплекта колонок TCER/ WCOT, которые указаны в Таблице 2**

| Компонент    | Время удерживания, мин | Относительное время удерживания |              | Молекулярная масса | Относительная плотность при 15,56/ 15,56 °C |
|--------------|------------------------|---------------------------------|--------------|--------------------|---------------------------------------------|
|              |                        | (МТБЭ = 1,00)                   | (ДМЭ = 1,00) |                    |                                             |
| Вода         | 2,90                   | 0,58                            | 0,43         | 18,0               | 1,0000                                      |
| Метанол      | 3,15                   | 0,63                            | 0,46         | 32,0               | 0,7963                                      |
| Этанол       | 3,48                   | 0,69                            | 0,51         | 46,1               | 0,7939                                      |
| Изопропанол  | 3,83                   | 0,76                            | 0,56         | 60,1               | 0,7899                                      |
| Трет-бутанол | 4,15                   | 0,82                            | 0,61         | 74,1               | 0,7922                                      |
| n-пропанол   | 4,56                   | 0,90                            | 0,67         | 60,1               | 0,8080                                      |
| Изопропанол  | 3,83                   | 0,76                            | 0,56         | 60,1               | 0,7899                                      |
| Трет-бутанол | 4,15                   | 0,82                            | 0,61         | 74,1               | 0,7922                                      |
| n-пропанол   | 4,56                   | 0,90                            | 0,67         | 60,1               | 0,8080                                      |

**Таблица 1 – Соответствующие физические константы и характеристики удерживания для условий использования комплекта колонок ТСЕР/ WCOT, которые указаны в Таблице 2 (продолжение)**

| Компонент               | Время удерживания, мин | Относительное время удерживания |              | Молекулярная масса | Относительная плотность при 15,56/ 15,56 °C |
|-------------------------|------------------------|---------------------------------|--------------|--------------------|---------------------------------------------|
|                         |                        | (МТБЭ = 1,00)                   | (ДМЭ = 1,00) |                    |                                             |
| МТБЭ                    | 5,04                   | 1,00                            | 0,74         | 88,2               | 0,7460                                      |
| Втор-бутанол            | 5,36                   | 1,06                            | 0,79         | 74,1               | 0,8114                                      |
| ДИПЭ                    | 5,76                   | 1,14                            | 0,85         | 102,2              | 0,7282                                      |
| Изобутанол              | 6,00                   | 1,19                            | 0,88         | 74,1               | 0,8058                                      |
| ЭТБЕ                    | 6,20                   | 1,23                            | 0,91         | 102,2              | 0,7452                                      |
| Трет-пентанол           | 6,43                   | 1,28                            | 0,95         | 88,1               | 0,8170                                      |
| 1,2-Диметоксиэтан (ДМЭ) | 6,80                   | 1,35                            | 1,00         | 90,1               | 0,8720                                      |
| n-бутанол               | 7,04                   | 1,40                            | 1,04         | 74,1               | 0,8137                                      |
| ТАМЭ                    | 8,17                   | 1,62                            | 1,20         | 102,2              | 0,7758                                      |

**Таблица 2 – Рабочие условия проведения хроматографии**

| Температура          |     | Значения расхода, $см^3/мин$ |    | Газ-носитель: гелий              |                     |
|----------------------|-----|------------------------------|----|----------------------------------|---------------------|
| Колоночный термостат | 60  | К инжектору                  | 75 | Объем выборки, мкл <sup>а)</sup> | 1,0-3,0             |
| Инжектор, °C         | 200 | Колонка                      | 5  | Отношение деления потока         | 15:1                |
| Детектор – ТКД, °C   | 200 | Вспомогательный              | 3  | Обращение потока, минут          | 0,2-0,3             |
| ПИД, °C              | 250 | Подпиточный                  | 18 | Время сброса клапана             | от 8 мин до 10 мин  |
| Клапан, °C           | 60  |                              |    | Общее время анализа              | от 18 мин до 20 мин |

ПРИМЕЧАНИЕ: ТКД – Термокондуктометрический детектор.

ПИД – Плазменно-ионизационный детектор.

<sup>а)</sup> Объем выборки должен регулироваться таким образом, чтобы спирты в диапазоне от 0,1 % до 12,0 % массовых долей и эфиры в диапазоне от 0,1 % до 20,0 % массовых долей элюировали из колонки и линейно измерялись на детекторе. В большинстве случаев, вводился объем выборки 1,0 мкл.

#### 6.1.1 Детектор

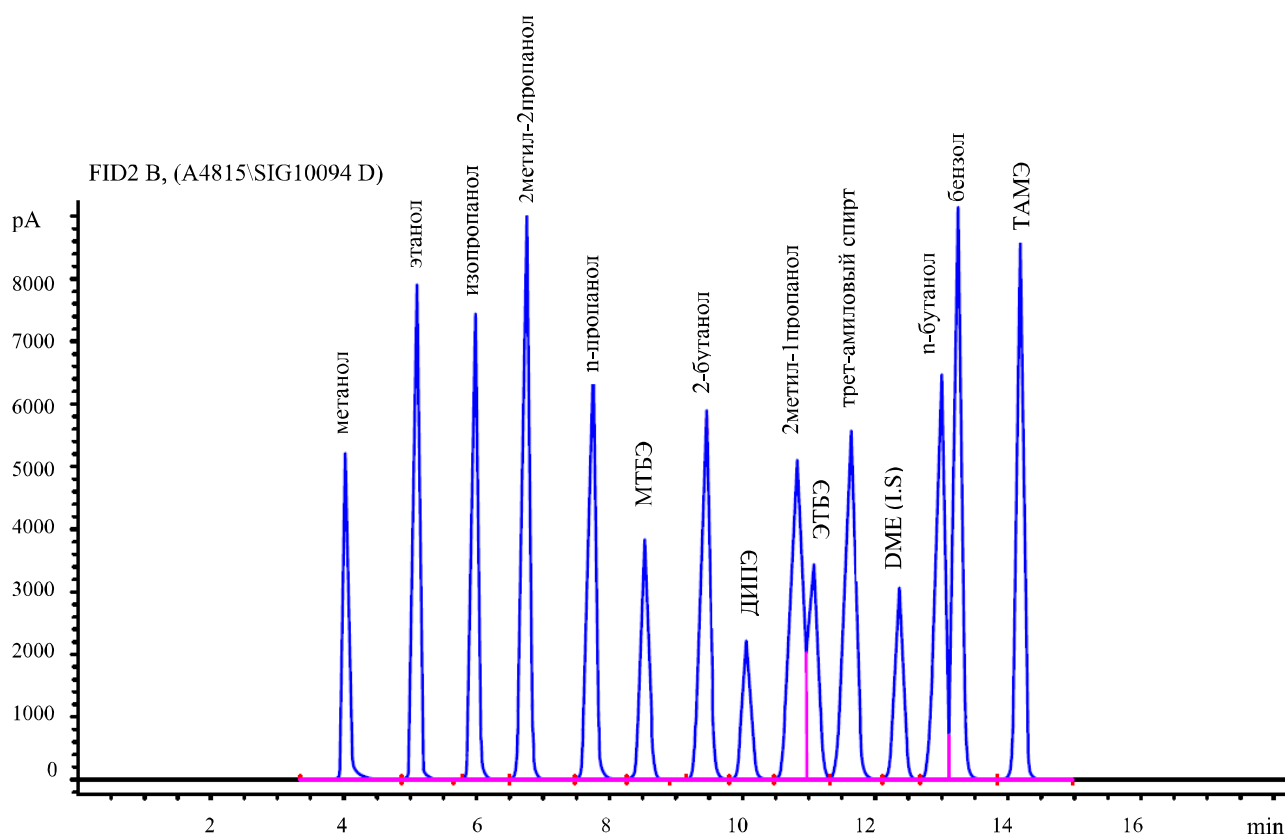
Может применяться термокондуктометрический детектор или плазменно-ионизационный детектор. Система должна обладать достаточной чувствительностью и стабильностью для получения отклонения регистратора, как минимум, 2 мм при

## СТ РК АСТМ Д 4815 – 2010

соотношении сигнала-помехи, по меньшей мере, 5 к 1 для объемной доли концентрации оксигената, равной 0,005 %.

### 6.1.2 Клапан переключения и обращения потока

Клапан, который должен устанавливаться в термостате хроматографических колонок, способный выполнять функции, описанные в Разделе 11 и проиллюстрированные на Рисунке 1. Данный клапан должен иметь малообъемную конструкцию и не должен в значительной степени способствовать ухудшению хроматографических данных.



ПРИМЕЧАНИЕ Детектор В является дополнительным и используется для упрощения настройки значений сокращения времени.

**Рисунок 1 – Анализ содержания оксигенатов в бензине. Пример хроматограммы, показывающий наличие оксигенатов**

#### 6.1.2.1 Фитинги (например, Valco Model No. A 4C10WP), 1,6 мм (1/16-дюйма)

Данный конкретный клапан применялся в большинстве анализов, использовавшихся для разработки Раздела 15.

#### 6.1.2.2 Фитинги (например, Valco Model No. C10W), 0,8 мм (1/32-дюйма)

Данный клапан рекомендуется применять с колонками внутренним диаметром 0,32 мм и менее.

6.1.2.3 Некоторые газовые хроматографы оборудуются вспомогательным термостатом, который может использоваться для установки в него клапана и полярной колонки. В данной конфигурации неполярная колонка расположена в основном термостате, и температура может регулироваться с учетом оптимального разделения оксигенатов.

6.1.3 Для гарантии высокоточной повторяемости времени переключения, необходимо использовать устройство автоматического переключения клапана. Данное устройство должно синхронизироваться со значениями времени впрыска и сбора данных.

#### 6.1.4 Система ввода проб

При использовании плазменно-ионизационного детектора или капиллярных колонок хроматограф должен оборудоваться дозатором-делителем потока пробы. Введение пробы с делением потока необходимо для поддержания фактического проходящего хроматографию объема пробы в предусмотренных для колонки пределах и для обеспечения оптимальной эффективности и линейности детектора.

6.1.4.1 Некоторые газовые хроматографы оборудуются инжекторами и автоматическими *системами* для ввода проб непосредственно в колонку, которые могут обеспечивать введение небольших объемов проб. Подобные системы ввода проб могут применяться при условии, что объем пробы не выходит за предусмотренные для колонки пределы, а оптимальная эффективность и линейность детектора поддерживается.

6.1.4.2 Для введения представительных проб на вход газового хроматографа успешно используются шприцы Microlitre, шприцы для автоматической инъекции проб и клапаны для введения жидких проб.

### 6.2 Представление или расчет данных, или и то, и другое

#### 6.2.1 Регистратор

Для текущего контроля сигнала детектора может применяться регистрирующий потенциометр или аналогичное устройство с диапазоном показаний шкалы 5 мВ или менее. Время отклика полной шкалы должно составлять 1 с или менее, с чувствительностью и стабильностью, достаточной, чтобы удовлетворять указанным в 6.1.1 требованиям.

#### 6.2.2 Интегратор или компьютер

Необходимо предусмотреть средства для определения показаний детектора. Значения высоты или площади пиков могут измеряться посредством компьютера, вручную или при помощи электронной интеграции.

### 6.3 Колонки, две, как указано ниже:

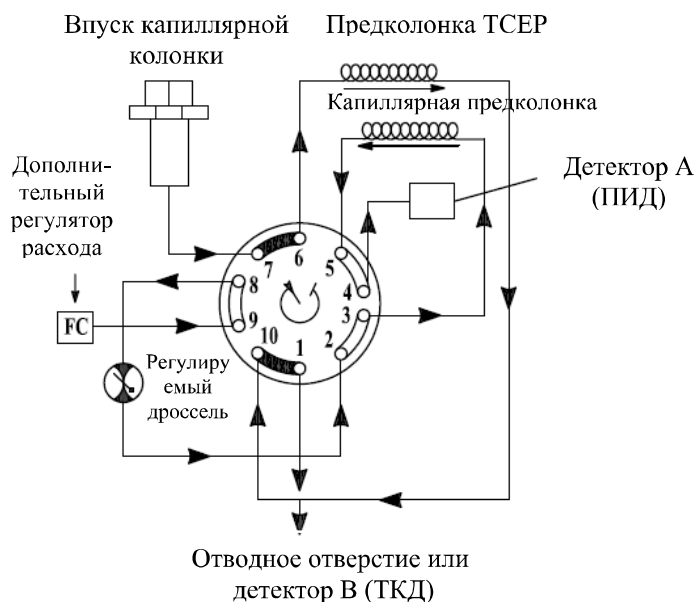
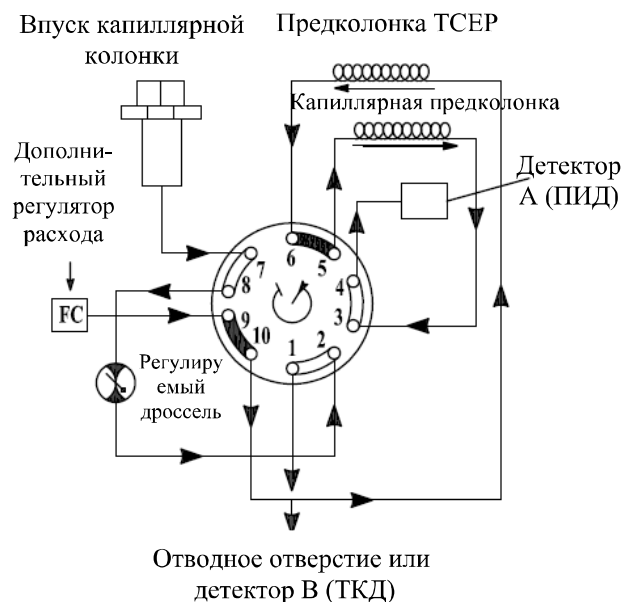
#### 6.3.1 Полярная колонка

Полярная колонка осуществляет предварительное отделение оксигенатов от летучих углеводородов на одинаковом диапазоне температур кипения. Поток оксигенатов и оставшихся углеводородов обращается к неполярной колонке, описанной в 6.3.2. Может использоваться любая колонка с хроматографической эффективностью и селективностью, аналогичной описанной в 6.3.1.1, или более высокой. Колонка должна функционировать при температуре, аналогичной той, которая *необходима* для рассматриваемой в 6.3.2 колонки, если не устанавливается в отдельном вспомогательном термостате, как указано в 6.1.2.3.

6.3.1.1 Колонка ТСЕР с микронаполнением, 560,00 мм (22 дюйма) с наружным диаметром 1,60 мм (1/16-дюйма) и внутренним диаметром 0,76 мм (0,030 дюйма), представляющая собой трубку из нержавеющей стали, наполненную 0,14 г - 0,15 г 20 % (масса/масса) трихлорэтилфосфатом на сорбенте Хромосорб Р (AW) 80/100 меш. Данная колонка применялась в совместном исследовании для обеспечения точности, приводимой в Разделе 15.

#### 6.3.2 Неполярная (аналитическая) колонка

Может использоваться любая колонка с хроматографической эффективностью и селективностью, аналогичной описанной в 6.3.2.1 и проиллюстрированной на Рисунке 2, или более высокой.

**Клапан закрыт (Сброс)****Клапан открыт (Обращение потока)**

**Рисунок 2 – Анализ содержания оксигенатов в бензине. Схематическое изображение хроматографической системы**

6.3.2.1 Метилсиликоновая колонка *WCOT*, колонка *WCOT* длиной 30 м (1181 дюйма) с внутренним диаметром 0,53 мм (0,021 дюйма) из плавленого кварца со структурированным метилсилоксаном, толщина пленки которого составляет 2,6 мкм. Данная колонка применялась в совместном исследовании для обеспечения точности, приводимой в Разделе 15.

*Применяемые средства измерений должны пройти испытания с целью утверждения типа или метрологическую аттестацию и быть поверены согласно соответствующим нормативным документам.*

## 7 Реактивы и материалы

### 7.1 Газ-носитель

Газ-носитель, подходящий для типа применяемого детектора. Успешно использовался гелий. Минимальная чистота используемого газа-носителя должна составлять 99,95 молекулярного процента.

### 7.2 Стандартные образцы для калибровки и идентификации

Стандартные образцы всех анализируемых компонентов и внутренний образец необходимы для установления идентификации по времени удерживания и для калибровки количественных измерений. Данные материалы должны иметь известную чистоту и не содержать других анализируемых компонентов.

**ПРИМЕЧАНИЕ** Данные материалы являются легковоспламеняющимися и могут оказывать вредное воздействие или приводить к летальному исходу при проглатывании или вдыхании.

7.3 Метиленхлорид, применяемый для подготовки колонки, химически чистый, не содержащий неиспаряющегося остатка.

**ПРИМЕЧАНИЕ** Оказывает вредное воздействие при вдыхании. Высокие концентрации могут приводить к потере сознания или смерти.

## 8 Подготовка наполнителей колонки

### 8.1 Наполнитель колонки ТСЕР:

8.1.1 Любой современный метод, который будет обеспечивать способность колонки удерживать спирты C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, МТБЭ, ЭТБЭ, ДИПЭ и ТАМЭ, отделяя их от компонентов с таким же диапазоном температур кипения в пробе бензина. Успешно используется следующая процедура.

8.1.2 Необходимо полностью растворить 10 г трихлорэтилфосфата в 100 см<sup>3</sup> метилхлорида. Затем добавить 40 г сорбента Хромосорб Р(АW) 80/100 меш в раствор ТСЕР. Быстро перелить смесь в чашку для сушки в вытяжном шкафу, не соскребая оставшийся наполнитель со стенок *пробоотборника*. Непрерывно, но осторожно, перемешивать наполнитель до испарения растворителя. *Данный* наполнитель колонки может сразу же применяться для колонки ТСЕР.

## 9 Отбор проб

Необходимо приложить все усилия, чтобы гарантировать, что проба является представительной для источника топлива, из которого отбирается, в соответствии с ASTM D 4057, или аналогичным методом, при отборе проб из хранилища бестарного хранения или трубопроводов.

9.1 После получения в лаборатории, охладить пробу в оригинальном *пробоотборнике* до температуры от 0 °C до 5 °C (32 °F - 40 °F) перед взятием аналитической пробы.

9.2 В случае необходимости, перелить охлажденную пробу в паронепроницаемый *пробоотборник* и хранить при температуре от 0 °C до 5 °C (32 °F - 40 °F) до тех пор, пока проба не *будет необходима* для анализа.

## 10 Подготовка колонки ТСЕР с микронаполнением

10.1 Необходимо промыть прямую трубку из нержавеющей стали длиной 560,00 мм и наружным диаметром 1,60 мм (внутренний диаметр 0,76 мм) метанолом и высушить при помощи сжатого азота.

10.2 Ввести 6-12 прядей посеребренной проволоки, мелкоячеистое сито или фритту из нержавеющей стали в один конец трубки. Медленно добавить в колонку от 0,14 г до 0,15 г наполнителя и осторожно выполнить вибрацию для осаждения наполнителя внутри колонки. Если для удержания наполнителя внутри колонки применяются пряди проволоки, оставить 6,00 мм (0,25 дюйма) свободного пространства в верхней части колонки.

### 10.3 Подготовка колонок к *необходимым* условиям

Обе колонки, ТСЕР и WCOT, должны перед использованием пройти краткую подготовку к *необходимым* условиям. Подсоединить колонки к клапану (см. 11.1) в хроматографическом термостате. Отрегулировать потоки газа-носителя, как указано в 11.3 и перевести клапан в положение сброса (RESET). Через несколько минут увеличить температуру термостата колонок до 120 °C и поддерживать *данные* условия от 5 мин до 10 мин. Охладить колонки до температуры ниже 60 °C перед тем, как перекрыть поток газа-носителя.

## 11 Подготовка аппаратуры и создание условий

### 11.1 Сборка

Подсоединить колонку WCOT к клапанной системе с использованием малообъемных соединителей и трубки малого диаметра. Важно свести к минимуму объем хроматографической системы, контактирующий с пробой; если данное условие не выполняется, произойдет размывание пика.

11.2 Привести рабочие условия к *параметрам*, указанным в Таблице 2, но не включать контуры детектора. Проверить систему на утечки перед переходом к следующему шагу.

11.2.1 При применении разных полярных и неполярных колонок или капиллярных колонок с меньшими внутренними размерами, и в том и в другом случаях, может *быть необходимо* использование других оптимальных значений расхода и температуры.

11.3 Регулировка расхода:

11.3.1 Присоединить устройство измерения расхода к отводному отверстию колонки с клапаном в положении RESET, и отрегулировать давление, чтобы на отверстии инжектора расход составлял  $5,0 \text{ см}^3/\text{мин}$  ( $14,0$  фунтов на квадратный дюйм). Подходящими устройствами являются расходомеры

11.3.2 Присоединить устройство для измерения расхода к отводному отверстию инжектора для ввода проб с делением потока и отрегулировать поток от отводного отверстия с использованием регулятора расхода А до получения расхода  $70 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Повторно проверить расход на отводном отверстии колонки, установленном на шаге 11.3.1 и отрегулировать в случае необходимости.

11.3.3 Переключить клапан в положение обращения потока (BACKFLUSH) и регулировать переменный резистор до получения такого же расхода на отводном отверстии колонки, который указывался в 11.3.1. Данное необходимо для минимизации изменений расхода при переключении клапана.

11.3.4 Перевести клапан в положение введения проб RESET и настраивать регулятор расхода В до получения расхода от  $3,0 \text{ см}^3/\text{мин}$  до  $3,2 \text{ см}^3/\text{мин}$  на выходе детектора, если *необходимо* для конкретной используемой аппаратуры, добавить поток подпитки или поток переключения ТКД для получения суммарного расхода  $21 \text{ см}^3/\text{мин}$  на выходе детектора.

11.4 В случае применения термokonдуктометрического детектора, включить ток накала и подождать пока детектор не придет в равновесное состояние. При использовании плазменно-ионизирующего детектора, установить потоки азота и воздуха и зажечь пламя.

11.5 Определение времени для обращения потока

Время для обращения потока будет незначительно варьироваться в зависимости от системы колонок, и должно определяться экспериментальным путем, как рассматривается далее. Время запуска интегратора и таймера клапана должно синхронизироваться с введением проб для точного воспроизведения времени обращения потока.

11.5.1 Первоначально предполагается, что время установки клапана в положение обращения потока (BACKFLUSH) составляет 0,23 мин. Когда клапан установлен в положение RESET, необходимо ввести от 1 мкл до 3 мкл смеси, содержащей, по меньшей мере, 0,5 % оксигенатов или более (см. 7.3), и одновременно начать отсчет времени анализа. Через 0,23 мин повернуть клапан в положение BACKFLUSH и оставить его в *данном* положении до полного извлечения ТАМЭ. Зарегистрировать значение как время сброса (RESET), которое является временем, при котором клапан возвращается в положение RESET. После обращения потока всех оставшихся углеводородов, сигнал вернется на стабильный исходный уровень, и система будет готова для следующего анализа. Хроматограмма должна выглядеть аналогично хроматограмме, показанной на Рисунке 1.

11.5.1.1 Необходимо убедиться в том, что время обращения потока (BACKFLUSH) является достаточным для перемещения в количественном отношении более высоких концентраций эфиров, особенно МТБЭ, в неполярную колонку.

11.5.2 Необходимо оптимизировать время перехода клапана в положение BACKFLUSH посредством анализа стандартной смеси, содержащей оксигенаты. Правильное время BACKFLUSH определяется экспериментальным путем с использованием времени переключения клапана от 0,20 мин до 0,35 мин. Если клапан переключается слишком быстро, происходит обращение потока углеводородов C<sub>5</sub> и более легких углеводородов, и происходит совместное элюирование в секции спирта C<sub>4</sub> на хроматограмме. Если переключение в положение BACKFLUSH происходит слишком поздно, вся эфирная составляющая (МТБЭ, ЭТБЭ или ТАМЭ) или ее часть, в полном объеме или частично, отводятся, приводя к неправильному измерению эфира.

11.5.2.1 Для оценки ДИПЭ необходимо более короткое время переключения в положение BACKFLUSH по сравнению с другими эфирами. Может потребоваться повторная оптимизация системы, если необходим анализ ДИПЭ.

11.5.3 Для упрощения настройки времени BACKFLUSH, отводное отверстие колонки, показанное на Рисунке 2, может подсоединяться ко второму детектору (ТКД или ПИД), в соответствии с ASTM D 4420, и использоваться для установки времени BACKFLUSH, исходя из стандартного образца оксигенатов, содержащего рассматриваемые эфиры.

## 12 Калибровка

### 12.1 Идентификация

Необходимо определить время удерживания каждого компонента либо при помощи введения небольших объемов известных смесей по отдельности, либо посредством сравнения относительных значений времени удерживания с приводимыми в Таблице 1 значениями.

12.1.1 Для гарантии минимальной интерференции, создаваемой углеводородами, настоятельно рекомендуется провести хроматографию не содержащего оксигенатов топлива, чтобы определить уровень создаваемой углеводородами интерференции.

### 12.2 Приготовление калибровочных проб

Необходимо приготовить многокомпонентные калибровочные образцы оксигенатов, с учетом анализируемых диапазонов концентраций, по массе, в соответствии с ASTM D 4307.

12.2.1 Для каждого оксигената, подготовить, как минимум, пять калибровочных образцов, охватывающих весь диапазон содержания оксигената в пробах. Например, для калибровки на всем диапазоне могут применяться 0,1 %, 0,5 %, 2,0 %, 5,0 %, 10,0 %, 15,0 % и 20,0 % массовых долей для каждого оксигената.

12.2.2 Перед подготовкой образцов, необходимо определить чистоту смеси оксигенатов и внести корректировки с учетом определенных значений беспримесности. При возможности необходимо использовать маточные растворы с чистотой, по меньшей мере, 99,9 %. Скорректировать чистоту компонентов с учетом содержания воды, определенного согласно ASTM D 1744.

12.2.3 Чтобы свести к минимуму испарение легких компонентов, охладить все химические вещества и бензин, применяемые для приготовления образцов.

12.2.4 Приготовить образцы посредством переливания фиксированного объема оксигенатов, с использованием пипеток или капельниц (для объемов менее 1 % объемной доли), в 100 см<sup>3</sup> мерные колбы или пробирки, снабженные крышкой с диафрагмой, как

указано ниже. Закрыть крышкой и зарегистрировать собственный вес мерной колбы или пробирки до 0,1 мг. Снять крышку и осторожно перелить оксигенат в колбу или пробирку. Не допускать загрязнения пробой той части колбы или пробирки, которая контактирует с крышкой. Закрыть крышку и зарегистрировать вес нетто ( $W_i$ ) до 0,1 мг добавленного оксигената. Повторить процедуру добавления и взвешивания для каждого анализируемого оксигената. Подобным образом, добавить 5 см<sup>3</sup> внутреннего образца (ДМЭ) и зарегистрировать его вес нетто ( $W_s$ ) до 0,1 мг.

12.2.5 Довести каждый образец до 100,0 см<sup>3</sup> не содержащим оксигенатов бензином или смесью углеводородов (например, изооктаном (смешанными ксилолами)) (63,35 % объемной доли). Не допускать превышения 30 % объемной доли для всех оксигенатов, включая добавляемый внутренний образец. Хранить укупоренные крышкой калибровочные образцы при температуре ниже 5 °C (40 °F), когда они не используются.

### 12.3 Калибровка

12.3.1 Необходимо запустить анализ калибровочных образцов и построить калибровочную кривую для каждого оксигената. Построить график коэффициента отклика ( $rsp_i$ ) по Формуле (2):

$$rsp_i = (A_i/A_s), \quad (2)$$

где  $A_i$  – площадь оксигената;

$A_s$  – площадь внутреннего образца,

как функцию зависимости по оси  $y$  от количественного коэффициента ( $amt_i$ ) по Формуле (3):

$$amt_i = (W_i/W_s), \quad (3)$$

где  $W_i$  – масса оксигената;

$W_s$  – масса внутреннего образца,

как калибровочные кривые для оси  $x$  для каждого оксигената. Проверить корреляцию значения  $r^2$  для калибровки каждого оксигената. Значение  $r^2$  должно быть, как минимум, 0,99 или лучше.  $r^2$  рассчитывается по Формуле (4):

$$r^2 = \frac{(\sum x \cdot y)^2}{(\sum x^2) \cdot (\sum y^2)}, \quad (4)$$

где  $x$  и  $y$  определяются Формулой (5) и Формулой (6) соответственно:

$$x = X_i - \bar{x}, \quad (5)$$

$$y = Y_i - \bar{y}, \quad (6)$$

где  $X_i$  – экспериментальная точка для количественного коэффициента  $amt_i$ ;

$\bar{x}$  – средние значения для всех ( $amt$ ) экспериментальных точек;

$Y_i$  – соответствующая экспериментальная точка коэффициента  $rsp_i$ ;

$\bar{y}$  – средние значения для всех экспериментальных точек ( $rsp$ ).

12.3.2 В Таблице 3 представлен пример расчета  $r^2$  для идеального набора данных  $X_i$  и  $Y_i$ :

Таблица 3 – Пример расчета коэффициента корреляции

| $X_i$                                                                                                   | $Y_i$         | $x = X_i - \bar{x}$ | $y = Y_i - \bar{y}$ | $x \cdot y$                 | $x^2$             | $y^2$             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------|
| 1,0                                                                                                     | 0,5           | - 2,0               | - 1,0               | 2,0                         | 4,0               | 1,00              |
| 2,0                                                                                                     | 1,0           | - 1,0               | - 0,5               | 0,5                         | 1,0               | 0,25              |
| 3,0                                                                                                     | 1,5           | 0,0                 | 0,0                 | 0,0                         | 0,0               | 0,00              |
| 4,0                                                                                                     | 2,0           | 1,0                 | 0,5                 | 0,5                         | 1,0               | 0,25              |
| 5,0                                                                                                     | 2,5           | 2,0                 | 1,0                 | 2,0                         | 4,0               | 1,00              |
| $\bar{x}=3,0$                                                                                           | $\bar{y}=1,5$ | –                   | –                   | $(\sum x \cdot y)^2 = 25,0$ | $\sum x^2 = 10,0$ | $\sum y^2 = 2,50$ |
| $r^2 = \frac{(\sum x \cdot y)^2}{(\sum x^2) \cdot (\sum y^2)} = \frac{25,0}{(10,0) \times (2,5)} = 1,0$ |               |                     |                     |                             |                   |                   |

12.3.3 Для каждого набора калибровочных данных по оксигенатам, необходимо вывести линейное уравнение методом наименьших квадратов по Формуле (7):

$$(rsp_i) = (m_i) \cdot (amt_i) + b_i, \quad (7)$$

где  $(rsp_i)$  – коэффициент отклика для оксигената  $i$  (ось  $y$ );

$m_i$  – угловой коэффициент линейного уравнения для оксигената  $i$ ;

$amt_i$  – количественный коэффициент для оксигената  $i$  (ось  $x$ );

$b_i$  – пересечение с осью  $y$ .

12.3.4 Значения  $m_i$  и  $b_i$  рассчитываются, как указано ниже в Формуле (8) и Формуле (9):

$$m_i = \sum x \cdot y / \sum x^2 \quad (8)$$

и

$$b_i = \bar{y} - m_i \cdot \bar{x}. \quad (9)$$

12.3.5 В качестве примера из Таблицы 3:

$$m_i = 5,0 / 10,0 = 0,5 \quad (10)$$

и

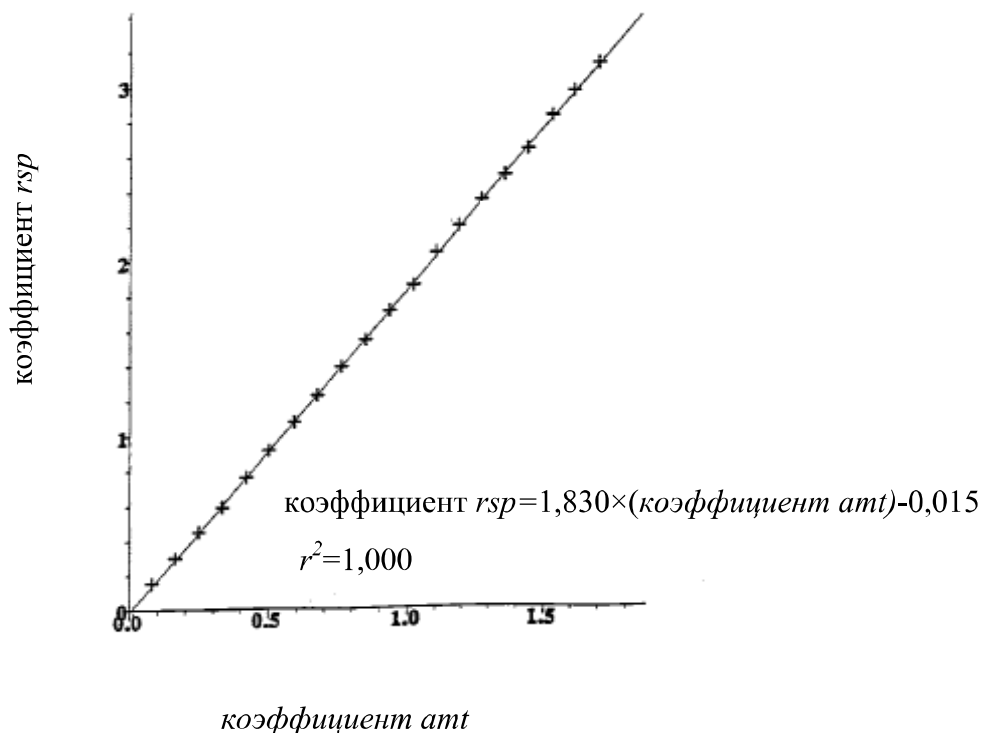
$$b_i = \bar{y} - m_i \cdot \bar{x} = 1,5 - (0,5) \times (3,0) = 0. \quad (11)$$

Следовательно, подбор методом наименьших квадратов (см. Формулу (7)) для вышеуказанного примера из Таблицы 3 осуществляется следующим образом:

$$(rsp_i) = 0,5 \times amt_i + 0. \quad (12)$$

ПРИМЕЧАНИЕ Как правило, значение  $b_i$  отличается от нуля, и может быть как отрицательным, так и положительным. На Рисунке 3 приводится пример подбора линейным методом наименьших квадратов для МТБЭ, получившееся в результате Формулы 7.

МТБЭ



ПРИМЕЧАНИЕ Рисунок 3 приводится только для примера.

### Рисунок 3 – Калибровка методом подбора наименьших квадратов для МТБЭ

12.3.6 Для оптимальной калибровки, абсолютное пересечение с осью  $y$  ( $b_i$ ) должно быть минимальным. В данном случае,  $A_i$  приближается к нулю, когда значение  $w_i$  не превышает 0,1 % массовой доли.

Уравнение для определения массовой доли оксигената  $i$  или  $w_i$ , сокращается до Формулы (13). Пересечение с осью  $y$  может проверяться с использованием Формулы (13):

$$w_i = (b_i / m_i) \times (W_s / W_g) \times 100 \%, \quad (13)$$

где  $w_i$  – % массовой доли оксигената  $i$ , где  $w_i \leq 0,1$  % массовой доли;

$W_s$  – вес внутреннего образца, добавленного к пробам бензина, г;

$W_g$  – вес проб бензина, г.

ПРИМЕЧАНИЕ Поскольку на практике значения  $W_s$  и  $W_g$  немного отличаются у разных проб, необходимо использовать средние значения.

12.3.7 Ниже приводится пример расчета проверки пересечения с осью  $y$  ( $b_i$ ) с использованием Рисунка 3 для оксигената  $i$  (МТБЭ), для которого  $b_i = 0,015$  и  $m_i = 1,830$ . Согласно 13.1, приготовленный стандартный образец пробы может содержать приблизительно  $W_s = 0,4$  г ( $0,5 \text{ см}^3$ ) внутреннего образца и приблизительно  $W_g = 7,0$  г ( $9,5 \text{ см}^3$ ) пробы бензина. Подставляя данные значения в Формулу (13), получим:

$$w_i = (0,015 / 1,830) \times (0,40 \text{ г} / 7,00 \text{ г}) \times 100,00 \% = 0,05 \% \text{ массовой доли.} \quad (14)$$

12.3.8 Поскольку  $w_i$  менее 0,1 % массовой доли, пересечение с осью  $y$  ( $b_i$ ) имеет приемлемое для МТБЭ значение. Аналогичным образом необходимо определить  $w_i$  для

всех остальных оксигенатов. Для всех оксигенатов, значение  $w_i$  не должно превышать 0,1 % массовой доли. Если какое-либо из значений  $w_i$  превышает 0,1 % массовой доли, необходимо заново запустить процедуру калибровки для оксигената  $i$  или проверить параметры и аппаратное обеспечение прибора, а также провести тестирование на вызываемую углеводородами интерференцию.

### 13 Процедура хроматографического анализа

#### 13.1 Подготовка пробы

Необходимо перелить 0,5 см<sup>3</sup> внутреннего образца ( $W_s$ ) мерной пипеткой во взвешенную и снабженную крышкой 10,0 см<sup>3</sup> мерную колбу.

Зарегистрировать вес с точностью до 0,1 мг и вес нетто добавленного внутреннего образца. Заново взвесить укупоренную крышкой колбу. Заполнить 10-миллилитровую мерную колбу пробой до нужного объема, укупорить крышкой и зарегистрировать вес нетто ( $W_g$ ) с точностью до 0,1 мг добавленной пробы. Тщательно перемешать и ввести в газовый хроматограф. Если используется автоматическая система для ввода проб, перелить аликвоту раствора в стеклянную газохроматографическую (далее – ГХ) пробирку. Герметизировать ГХ пробирку при помощи фторопластовой диафрагмы с покрытием из фтороуглерода. Если анализ пробы не проводится сразу же, хранить ее при температуре ниже 5 °C (40 °F).

#### 13.2 Хроматографический анализ

Ввести представительную аликвоту пробы, содержащей внутренний образец, в газовый хроматограф при помощи того же метода и в таком же объеме, которые использовались для калибровочного анализа. Успешно применялся объем введения от 1,0 мкл до 3,0 мкл, с отношением деления потока 15:1. Запустить регистрирующие и интегрирующие устройства, синхронизированные с введением проб. Получить хроматограмму или интегрированный отчет по пикам, или и то и другое, на которых отображаются значения времени удерживания и интегрированные площади для каждого обнаруженного компонента.

#### 13.3 Интерпретация хроматограммы

Сравнить значения времени удерживания компонентов пробы со значениями, полученными в ходе калибровочного анализа, чтобы определить отличительные особенности присутствующих оксигенатов.

### 14 Расчеты и подготовка отчета

#### 14.1 Массовая концентрация оксигенатов

После определения различных оксигенатов, измерить площадь пика каждого оксигената и площадь пика внутреннего образца. На основании калибровок подбора методом наименьших квадратов, которые описаны в примере для МТБЭ на Рисунке 3, рассчитать вес каждого оксигената ( $W_i$ ) в пробах бензина, используя коэффициент отклика ( $rsp_i$ ) площадей оксигената по отношению к площадям внутреннего образца, как указано ниже в Формуле (15):

$$rsp_i = (m_i) \cdot (amt_i) + b_i, \quad (15)$$

где  $m_i$  – угловой коэффициент линейного метода подбора;

$b_i$  – пересечение с осью  $y$ ;

$amt_i$  – количественный коэффициент, который определен посредством Формулы (3) или

$$amt_i = \frac{W_i}{W_s} = (rsp_i - b_i) / m_i \quad (16)$$

или

$$W_i = [(rsp_i - b_i) / m_i] \cdot W_s \quad (17)$$

$$= [(A_i / A_s - b_i) / m_i] \cdot W_s. \quad (18)$$

Для получения результатов по *массовой доле* ( $w_i$ ) по каждому оксигенату:

$$w_i = \frac{W_i \times (100)}{W_g}, \quad (19)$$

где  $W_g$  – вес пробы бензина.

14.2 Указать в отчете *массовую долю* каждого оксигената с точностью до 0,01 % *массовой доли*. В отношении концентраций, значения которых *не превышают* 0,20 % *массовой доли*, указать «не обнаружено».

#### 14.3 Объемная концентрация оксигенатов

Для *определения* объемной концентрации каждого оксигената, *необходимо* рассчитать объемную концентрацию в соответствии с Формулой (20):

$$V_i = w_i \cdot \left( \frac{D_f}{D_i} \right), \quad (20)$$

где  $w_i$  – % *массовой доли* каждого оксигената, который определяется с использованием Формулы (19);

$V_i$  – % объемной доли каждого оксигената, подлежащий определению;

$D_i$  – относительная плотность отдельного оксигената при температуре 15,56 °C (60,00 °F), которая взята из Таблицы 1;

$D_f$  – относительная плотность анализируемого топлива, которая определяется при помощи стандартного метода ASTM D 1298 или ASTM D 4052.

14.4 Необходимо указать в отчете объемные доли для каждого оксигената с точностью до 0,01 % объемной доли.

#### 14.5 Массовый процент кислорода

Для определения содержания кислорода в топливе, преобразовать и сложить содержания кислорода всех оксигенированных компонентов, определенных выше, с использованием нижеуказанной Формулы (21) и Формулы (22):

$$W_{tot} = \sum \frac{w_i \times 16,0 \times N_i}{M_i}, \quad (21)$$

$$W_{tot} = \frac{w_1 \times 16,0 \times N_1}{M_1} + \frac{w_2 \times 16,0 \times N_2}{M_2} + \dots, \quad (22)$$

где  $w_i$  – % *массовой доли* каждого оксигената, который определяется с использованием Формулы (13);

$W_{tot}$  – суммарный % *массовой доли* кислорода в топливе;

$M_i$  – молекулярная масса оксигената, которая приводится в Таблице 1;

16,0 – атомная масса кислорода;

$N_i$  – число атомов кислорода в молекуле оксигената.

14.6 Указать в отчете суммарный *массовый* процент кислорода в топливе с точностью до 0,01 % *массовой доли*.

## 15 Точность

15.1 Точность *газохроматографического* метода измерений, полученная при помощи статистической проверки данных межлабораторных испытаний, является следующей:

### 15.1.1 Повторяемость

Разница между последовательными результатами, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных рабочих условиях на идентичных образцах, при длительном измерении, при использовании нормального и правильного метода, может превысить указанные в Таблице 5 значения только в одном случае из двадцати.

**Таблица 4 – Оценки воспроизводимости для оксигенатов в бензине**

| Компонент                                                              | Воспроизводимость    |
|------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| Метанол (MeOH)                                                         | 0,090 ( $X^{0,59}$ ) |
| Этанол (EtOH)                                                          | 0,060 ( $X^{0,61}$ ) |
| Изопропанол (IPA)                                                      | 0,040 ( $X^{0,56}$ ) |
| трет-бутанол (tBA)                                                     | 0,040 ( $X^{0,56}$ ) |
| n-пропанол (nPA)                                                       | 0,003 ( $X^{0,57}$ ) |
| МТБЭ                                                                   | 0,050 ( $X^{0,56}$ ) |
| <i>втор</i> -бутанол (sBA)                                             | 0,003 ( $X^{0,61}$ ) |
| ДИПЭ                                                                   | 0,080 ( $X^{0,56}$ ) |
| Изобутанол (IBA)                                                       | 0,080 ( $X^{0,56}$ ) |
| ЭТБЭ                                                                   | 0,050 ( $X^{0,82}$ ) |
| трет-пентанол (tAA)                                                    | 0,040 ( $X^{0,61}$ ) |
| n-бутанол (nBA)                                                        | 0,060 ( $X^{0,61}$ ) |
| ТАМЭ                                                                   | 0,050 ( $X^{0,70}$ ) |
| Общее содержание кислорода                                             | 0,020 ( $X^{1,26}$ ) |
| где $X$ представляет собой средний <i>массовый</i> процент компонента. |                      |

**Таблица 5 – Интервал величины погрешности, который определен на основании данных, полученных при совместных исследованиях**

| Компонент       | Повторяемость |      |      |      |      |      |                            |
|-----------------|---------------|------|------|------|------|------|----------------------------|
|                 | МЕОН          | EtOH | IPA  | tBA  | nPA  | МТБЭ | sBA                        |
| Процент по весу |               |      |      |      |      |      |                            |
| 0,20            | 0,04          | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 0,02 | 0,01                       |
| 0,50            | 0,06          | 0,04 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,03 | 0,02                       |
| 1,00            | 0,09          | 0,06 | 0,04 | 0,04 | 0,03 | 0,05 | 0,03                       |
| 2,00            | 0,14          | 0,09 | 0,06 | 0,06 | 0,05 | 0,07 | 0,05                       |
| 3,00            | 0,17          | 0,12 | 0,07 | 0,07 | 0,06 | 0,09 | 0,06                       |
| 4,00            | 0,20          | 0,14 | 0,09 | 0,09 | 0,07 | 0,11 | 0,07                       |
| 5,00            | 0,23          | 0,16 | 0,10 | 0,10 | 0,08 | 0,12 | 0,08                       |
| 6,00            | 0,26          | 0,18 | 0,11 | 0,11 | 0,08 | 0,14 | 0,09                       |
| 10,00           | 0,35          | 0,24 | 0,15 | 0,15 | 0,11 | 0,18 | 0,12                       |
| 12,00           | 0,39          | 0,27 | 0,16 | 0,16 | 0,12 | 0,20 | 0,14                       |
| 14,00           | 0,22          | 0,35 | 0,44 | 0,32 | —    | —    | —                          |
| 16,00           | 0,24          | 0,38 | 0,49 | 0,35 | —    | —    | —                          |
| 20,00           | 0,27          | 0,43 | 0,58 | 0,41 | —    | —    | —                          |
| Компонент       | Повторяемость |      |      |      |      |      |                            |
|                 | ДИПЭ          | IBA  | ЭТБЭ | tAA  | nBA  | ТАМЭ | Общее содержание кислорода |
| Процент по весу |               |      |      |      |      |      |                            |
| 0,20            | 0,03          | 0,03 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | —                          |
| 0,50            | 0,05          | 0,05 | 0,03 | 0,03 | 0,04 | 0,03 | —                          |
| 1,00            | 0,08          | 0,08 | 0,05 | 0,04 | 0,06 | 0,05 | 0,02                       |
| 2,00            | 0,12          | 0,12 | 0,09 | 0,06 | 0,09 | 0,08 | 0,05                       |
| 3,00            | 0,15          | 0,15 | 0,12 | 0,08 | 0,12 | 0,11 | 0,08                       |
| 4,00            | 0,17          | 0,17 | 0,16 | 0,09 | 0,14 | 0,13 | 0,12                       |
| 5,00            | 0,20          | 0,20 | 0,19 | 0,11 | 0,16 | 0,15 | 0,15                       |
| 6,00            | 0,22          | 0,22 | 0,22 | 0,12 | 0,18 | 0,17 | —                          |

**Таблица 5 – Интервал величины погрешности, который определен на основании данных, полученных при совместных исследованиях (продолжение)**

| Компонент       | Повторяемость     |      |      |      |      |      |                            |
|-----------------|-------------------|------|------|------|------|------|----------------------------|
|                 | ДИПЭ              | ІВА  | ЭТБЭ | tAA  | nBA  | ТАМЭ | Общее содержание кислорода |
| Процент по весу |                   |      |      |      |      |      |                            |
| 10,00           | 0,29              | 0,29 | 0,33 | 0,16 | 0,24 | 0,25 | —                          |
| 12,00           | 0,32              | 0,32 | 0,38 | 0,18 | 0,27 | 0,29 | —                          |
| 14,00           | —                 | —    | —    | —    | —    | —    | —                          |
| 16,00           | —                 | —    | —    | —    | —    | —    | —                          |
| 20,00           | —                 | —    | —    | —    | —    | —    | —                          |
| Компонент       | Воспроизводимость |      |      |      |      |      |                            |
|                 | МЕОН              | EtOH | IPA  | tBA  | nPA  | МТБЭ | sBA                        |
| Процент по весу |                   |      |      |      |      |      |                            |
| 0,20            | 0,14              | 0,09 | 0,14 | 0,07 | 0,04 | 0,04 | 0,15                       |
| 0,50            | 0,24              | 0,16 | 0,26 | 0,12 | 0,07 | 0,08 | 0,28                       |
| 1,00            | 0,37              | 0,23 | 0,42 | 0,19 | 0,11 | 0,12 | 0,44                       |
| 2,00            | 0,57              | 0,34 | 0,67 | 0,30 | 0,16 | 0,19 | 0,70                       |
| 3,00            | 0,72              | 0,43 | 0,80 | 0,40 | 0,21 | 0,25 | 0,92                       |
| 4,00            | 0,86              | 0,51 | 1,06 | 0,48 | 0,24 | 0,30 | 1,11                       |
| 5,00            | 0,99              | 0,58 | 1,23 | 0,56 | 0,28 | 0,35 | 1,29                       |
| 6,00            | 1,10              | 0,64 | 1,40 | 0,63 | 0,31 | 0,40 | 1,46                       |
| 10,00           | 1,51              | 0,86 | 1,97 | 0,89 | 0,41 | 0,56 | 2,06                       |
| 12,00           | 1,68              | 0,95 | 2,22 | 1,00 | 0,45 | 0,63 | 2,33                       |
| 14,00           | 0,70              | 2,46 | 2,68 | 1,19 | —    | —    | —                          |
| 16,00           | 0,77              | 2,69 | 2,96 | 1,28 | —    | —    | —                          |
| 20,00           | 0,89              | 3,13 | 3,51 | 1,43 | —    | —    | —                          |

**Таблица 5 – Интервал величины погрешности, который определен на основании данных, полученных при совместных исследованиях (продолжение)**

| Компонент       | Воспроизводимость |      |      |      |      |      |                            |
|-----------------|-------------------|------|------|------|------|------|----------------------------|
|                 | ДИПЭ              | ІВА  | ЭТБЭ | tAA  | nBA  | ТАМЭ | Общее содержание кислорода |
| Процент по весу |                   |      |      |      |      |      |                            |
| 0,20            | 0,14              | 0,14 | 0,11 | 0,06 | 0,09 | 0,14 | —                          |
| 0,50            | 0,26              | 0,26 | 0,21 | 0,10 | 0,15 | 0,22 | —                          |
| 1,00            | 0,42              | 0,42 | 0,46 | 0,15 | 0,22 | 0,31 | 0,09                       |
| 2,00            | 0,67              | 0,67 | 0,61 | 0,22 | 0,33 | 0,44 | 0,22                       |
| 3,00            | 0,88              | 0,88 | 0,83 | 0,28 | 0,41 | 0,54 | 0,36                       |
| 4,00            | 1,06              | 1,06 | 1,03 | 0,33 | 0,49 | 0,63 | 0,52                       |
| 5,00            | 1,23              | 1,23 | 1,22 | 0,38 | 0,55 | 0,70 | 0,70                       |
| 6,00            | 1,40              | 1,40 | 1,41 | 0,42 | 0,61 | 0,77 | —                          |
| 10,00           | 1,97              | 1,97 | 2,07 | 0,56 | 0,82 | 1,00 | —                          |
| 12,00           | 2,22              | 2,22 | 2,38 | 0,62 | 0,91 | 1,10 | —                          |
| 14,00           | —                 | —    | —    | —    | —    | —    | —                          |
| 16,00           | —                 | —    | —    | —    | —    | —    | —                          |
| 20,00           | —                 | —    | —    | —    | —    | —    | —                          |

#### 15.1.2 Воспроизводимость

Разница между двумя одиночными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном материале, при длительном измерении, может превысить нижеуказанные значения, приводимые в Таблице 5 только в одном случае из двадцати.

**Таблица 6 – Оценки воспроизводимости по оксигенатам в бензинах**

| Компонент         | Воспроизводимость   |
|-------------------|---------------------|
| Метанол (MeOH)    | 0,37 ( $X^{0,61}$ ) |
| Этанол (EtOH)     | 0,23 ( $X^{0,57}$ ) |
| Изопропанол (IPA) | 0,42 ( $X^{0,67}$ ) |

**Таблица 6 – Оценки воспроизводимости по оксигенатам в бензинах**  
(продолжение)

| Компонент                                                              | Воспроизводимость   |
|------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| трет-бутанол (tBA)                                                     | 0,19 ( $X^{0,67}$ ) |
| n-пропанол (nPA)                                                       | 0,11 ( $X^{0,57}$ ) |
| МТБЭ                                                                   | 0,12 ( $X^{0,67}$ ) |
| втор-бутанол (sBA)                                                     | 0,44 ( $X^{0,67}$ ) |
| ДИПЭ                                                                   | 0,42 ( $X^{0,67}$ ) |
| Изобутанол (IBA)                                                       | 0,42 ( $X^{0,67}$ ) |
| ЭТБЭ                                                                   | 0,36 ( $X^{0,76}$ ) |
| трет-пентанол (tAA)                                                    | 0,15 ( $X^{0,57}$ ) |
| n-бутанол (nBA)                                                        | 0,22 ( $X^{0,57}$ ) |
| ТАМЭ                                                                   | 0,31 ( $X^{0,51}$ ) |
| Общее содержание кислорода                                             | 0,09 ( $X^{1,27}$ ) |
| где $X$ представляет собой средний <i>массовый</i> процент компонента. |                     |

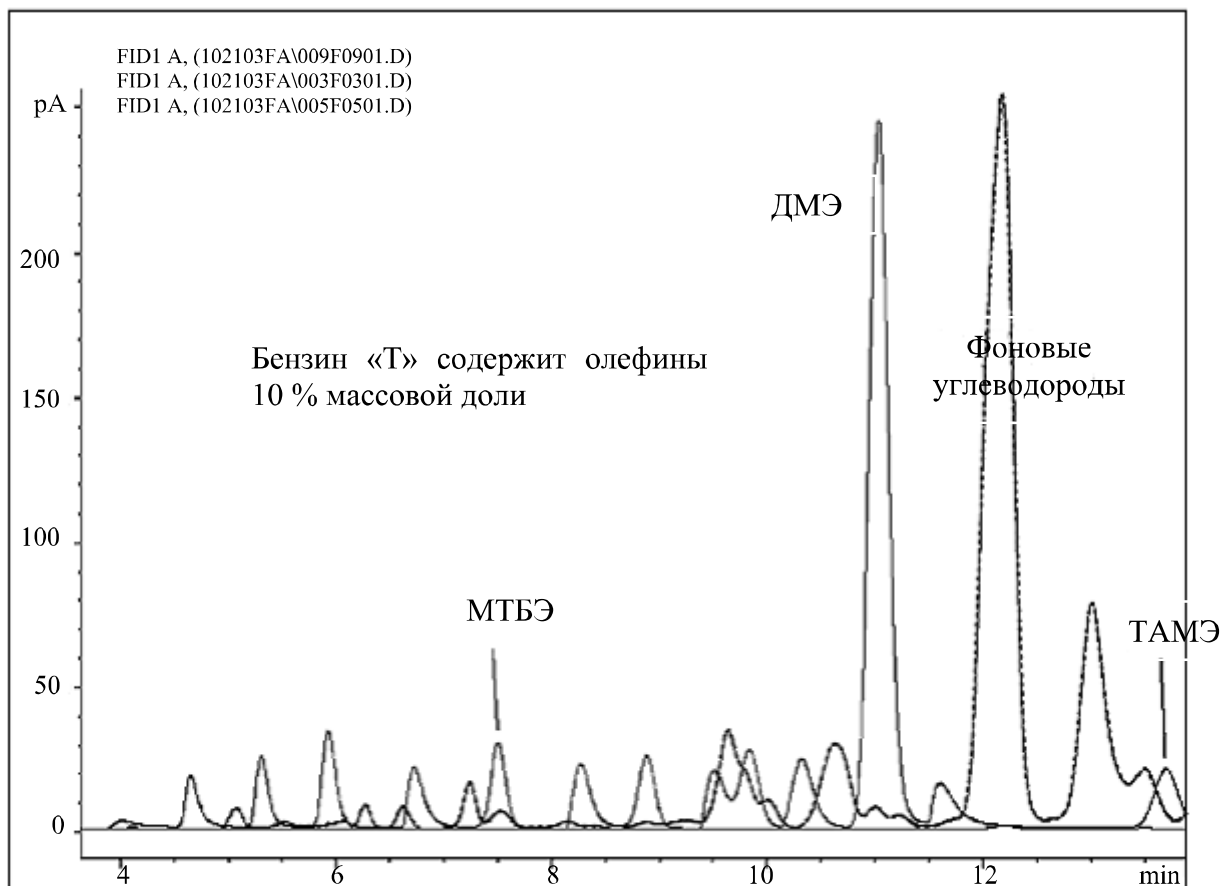
**Таблица 7 – Стандартные эталонные пробы в эталонных топливах**

| СЭП  | Тип                        | Номинальная концентрация, <i>массовый</i> процент |       |              |
|------|----------------------------|---------------------------------------------------|-------|--------------|
|      |                            | MeOH                                              | EtOH  | MeOH + tBuOH |
| 1829 | Спирты в эталонном топливе | 0,335                                             | 11,39 | 10,33 + 6,63 |
| 1837 | Метанол и трет-бутанол     | –                                                 | –     | 10,33 + 6,63 |
| 1838 | Этанол                     | –                                                 | 11,39 | –            |
| 1839 | Метанол                    | 0,335                                             | –     | –            |

**Приложение А**  
(информационное)

**Интерференция вследствие присутствия углеводородов**

На Рисунке А.1 показана интерференция (*наложение пиков*), возникающая вследствие влияния углеводородов, для бензина, содержащего олефины – 10 % объемной доли. Каждый спирт и эфир добавлялся в количестве 0,1 % массовой доли в 10 % объемной доли бензина, содержащего олефины, и получившаяся в результате данная хроматограмма сравнивалась с хроматограммами, полученными без добавления эфиров или спиртов.



**Рисунок А.1 – Хроматограмма, показывающая интерференцию вследствие присутствия углеводородов**

**Приложение Д.А**  
(информационное)

**Сведения о соответствии государственных (межгосударственных) стандартов  
ссылочным международным стандартам (международным документам)**

Сведения о соответствии государственных (межгосударственных) стандартов  
ссылочным международным стандартам (международным документам) приведены в  
Таблице Д.А.1.

**Таблица Д.А.1 – Сведения о соответствии государственных (межгосударственных)  
стандартов**

| Обозначение и наименование<br>международного стандарта,<br>международного документа                                                                                                                                                                                                                                                             | Степень<br>соответствия | Обозначение и наименование<br>государственного стандарта                                                                                        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>ASTM D 1298-99 (2005) Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method (Стандартный метод исследования плотности, относительной плотности (удельного веса) или API плотности сырой нефти и жидких нефтепродуктов при помощи гидрометра</i> | <i>MOD</i>              | <i>СТ РК 1642-2007 Нефть<br/>Метод определения<br/>плотности, относительной<br/>плотности (удельного веса)<br/>или плотности в градусах API</i> |
| <i>ASTM D 3606-07 Test Method for Determination of Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography (Газохроматографический метод определения бензола и толуола в товарных автомобильном и авиационном бензинах)</i>                                                                                           | <i>IDT</i>              | <i>СТ РК ГОСТ Р 52570-2010<br/>Бензины автомобильные и<br/>авиационные. Определение<br/>бензола и толуола методом<br/>газовой хроматографии</i> |
| <i>ASTM D 4057-06 Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products (Стандартная методика ручного отбора проб нефти и нефтепродуктов)</i>                                                                                                                                                                                        | —                       | <i>СТ РК ИСО 3170-2006 Нефть<br/>и нефтепродукты ручные<br/>методы отбора проб</i>                                                              |

---

**УДК 662.69:006.354**

**МКС 75.160.20**

**Ключевые слова:** спирты, ДИПЭ (диизопропиловый эфир), ЭТБЭ (этил-трет-бутиловый эфир), эфиры, газовая хроматография, бензин, МТБЭ (метил-трет-бутиловый эфир), оксигенаты, ТАМЭ (трет-амил-метиловый эфир)

---