



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Стандартный метод испытаний для определения парафина, нафтена и ароматических углеводородов в нефтяных дистиллятах при 200 °С многомерной газовой хроматографией

СТ РК АСТМ Д 5443-2011

ASTM D5443 - 04(2009)e1 Standard Test Method for Paraffin, Naphthene, and Aromatic Hydrocarbon Type Analysis in Petroleum Distillates Through 200 °C by Multi Dimensional Gas Chromatography (IDT)

Издание официальное

Данный государственный стандарт основан на ASTM D 5443 - 04(2009)e1 «Standard Test Method for Paraffin, Naphthene, and Aromatic Hydrocarbon Type Analysis in Petroleum Distillates Through 200 °C by Multi Dimensional Gas Chromatography», 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 РГП «Казахстанский институт стандартизации и сертификации» и ТОО «Kaz Business Solutions».

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан от «12» августа 2011 года № 411-од.

3 Настоящий стандарт идентичен ASTM D5443 - 04(2009)e1 Standard Test Method for Paraffin, Naphthene, and Aromatic Hydrocarbon Type Analysis in Petroleum Distillates Through 200°C by Multi Dimensional Gas Chromatography (Стандартный метод испытаний для определения парафина, нафтена и ароматических углеводородов в нефтяных дистиллятах при 200°C многомерной газовой хроматографией), авторское право принадлежит ASTM Интернешнел, 100 Барр Харбор Драйв, Вест Конекшен, Штат Пенсильвания, 19428, США. Переиздается с разрешением ASTM Интернешнел.

ASTM D5443 - 04(2009)e1 разработан подкомитетом D02.04 Комитета ASTM D02 «Нефтепродукты и смазочные материалы».

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

Перевод с английского языка (en)

Степень соответствия – идентичная (IDT)

4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ

2016 год

5 лет

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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

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

Содержание

1	Область применения	1
2	Нормативные ссылки	1
3	Сущность метода	2
4	Важность стандарта и его использование	3
5	Интерференции (помехи)	3
6	Оборудование	3
7	Материалы	5
8	Описание системы	7
9	Подготовка оборудования	10
10	Методика	17
11	Расчет	17
12	Протокол испытаний	20
13	Точность и (систематическая) погрешность	21
Приложение А	А1. Вычисление и протоколирование объемного процента	22
(обязательное)	жидкости (неподвижной фазы)	

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Стандартный метод испытаний для определения парафина, нафтена и ароматических углеводородов в нефтяных дистиллятах при 200 °С многомерной газовой хроматографией

Дата введения 2012-07-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод испытаний для определения парафинов, нафтен и ароматических углеводородов в нефтяных дистиллятах при 200 °С многомерной газовой хроматографией. Углеводороды с точкой кипения от 200 °С до 270 °С протоколируют в виде отдельной группы. Олефины, если они присутствуют, гидрогенизируются и получаемые в результате предельные углеводороды добавляются в парафиновое и нафтенное распределение. Ароматические соединения с температурой кипения при С₉ и выше протоколируют в виде отдельной ароматической группы.

Настоящий стандарт не предназначен для определения отдельных компонентов кроме бензола и толуола, которые являются ароматическими соединениями С₆ и С₇ соответственно, а также циклопентана, который является нафтен С₅. Нижний предел обнаружения отдельного углеводородного компонента или группы составляет 0,05 массовых процентов.

Настоящий стандарт применим к углеводородным смесям, включая нефти прямой гонки, каталитически преобразованные, термально преобразованные, алкилированные и составные.

Значения должны выражаться в единицах величин Международной системы единиц. Требования к мерам предосторожности приведены в Разделе 7 и Таблице 1.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные нормативные документы:

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 4057-2006* Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products (Метод ручного отбора проб нефти и нефтепродуктов).

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

ПРИМЕЧАНИЕ При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Нормативные документы по стандартизации» по состоянию на текущий год и соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен

* Применяется в соответствии с СТ РК 1.9

(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.

Таблица 1 – Углеводородная испытательная смесь

Углеводороды	Примечание
Циклопентан	Очень огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
Пентан	Очень огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
Циклогексан	Очень огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
2,3-Диметилбутан	Очень огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
Гексан	Очень огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
1-Гексен	Очень огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
Метилциклогексан	Очень огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
4-Метил-1-гексен	Очень огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
Гептан	Очень огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
1,цис-2-Диметилциклогексан	Очень огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
2,2,4-Триметилпентан (изо-октан)	Огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
Октан	Огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
1,цис-2,цис-4-Триметилциклогексан	Огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
Нонан	Огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
Декан	Огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
Ундекан	Огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
Додекан	Огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
Бензол	Огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
Метилбензол (толуол)	Очень огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
Транс-Декагидронафталин (декалин)	Огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
Тетрадекан	Огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
Этилбензол	Опасно при вдыхании
1,2-Диметилбензол (о-ксилол)	Очень огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
Пропилбензол	Очень огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
1,2,4-Триметилбензол	Очень огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
1,2,3-Триметилбензол	Очень огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
1,2,4,5-Тетраметилбензол	Огнеопасное вещество. Опасно при вдыхании
Пентаметилбензол	Опасно при вдыхании

3 Сущность метода

3.1 Представительный образец вводят в газо-хроматографическую систему, состоящую из групп колонок и переключающих клапанов. Когда образец проходит через полярную колонку, удерживаются полярные ароматические соединения, би-нафтенy, а также парафины и нафтенy с высокой температурой кипения (более 200 °C). Не удерживаемую фракцию элюируют в платиновую колонку, в которой олефины, гидрогенизируются, а затем элюируют в колонку с молекулярными ситами, в которой происходит отделение углеродного числа на молекулярные строения, т.е. нафтенов и парафинов. Фракция, остающаяся в полярной колонке разделяется на три отдельные фракции, которые затем разделяются в неполярной колонке по температуре кипения. Элюированные соединения обнаруживаются пламенно ионизирующим детектором.

Таблица 2 – Характеристики типичной колонки

Характеристика	Тип колонки				
	Полярная	Не-полярная	Tenax	С молекулярными ситами	Платиновая
Длина колонки, м	3	4	0,16 – 0,18	1,8	0,002 – 0,06
Внутренний диаметр колонки, мм	2,0 – 2,1	1,8 – 2,0	2,5	1,6 – 2,0	1,6
Жидкая фаза	OV-275 ^A	OV-101 ^A	...	...	...
Жидкая фаза в процентах	30	4-5	...	...	...
Материал-основа	Chromasorb PAW	Chromasorb WAW	...	...	...
Наполнитель			Tenax	Молекулярное сито 13X	...
Размер ячейки сита	60/80	80/100	80/100	...	...

3.2 Массовая концентрация каждой группы определяется умножением обнаруженной области на коэффициент показания детектора пламенной ионизации до 100 %.

4 Важность стандарта и его использование

4.1 Знание о составе потоков углеводородов, предназначенных для очистки, используется для контроля процесса и обеспечения качества.

5 Интерференции (помехи)

5.1 Химические вещества не углеводородного состава элюируют в пределах углеводородных групп, в зависимости от их полярности, точки кипения и молекулярного строения. К этой группе относятся эфиры и спирты.

6 Оборудование

6.1 Хроматограф: Газовый хроматограф, работающий в изотермических условиях при температуре $(130 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$. Газовый хроматограф должен состоять из следующего:

6.1.1 Система ввода образца с мгновенным (однократным) нагреваемым испарением, которая может функционировать без разделения;

6.1.2 Система управления нефтяным газом с достаточной точностью для предоставления воспроизводимых потоков и давлений;

6.1.3 Система пламенно-ионизационного детектирования, оптимизированная для использования с уплотненными колонками и допускающая следующее:

Функционирование при изотермической температуре	от 150 °C до 170 °C
Чувствительность	$> 0,015$ кулонов/г
Минимальная обнаружительная способность	5×10^{-12} г углерода/в секунду
Линейность	$> 10^7$

Некоторые измерительные приборы будут издавать нелинейный сигнал (отклик) для бензола, выше 5,5 массовых процентов и для толуола, выше 15 массовых процентов. Линейность этих соединений выше данных концентраций должна проверяться

соответствующими смесями. В тех случаях, когда существует нелинейность, образцы, которые содержат не выше C_{13} , могут определяться, если образец разводят с $n-C_{15}$ и измерительный прибор оснащают предректификационной колонкой. Образец также можно развести компонентом, который не присутствует в образце, и этот компонент потом не будет включаться в стандартизованный протокол.

6.2 Система ввода образца: Система ручного или автоматического ввода жидких образцов, функционирующая в режиме без разделения. Настоящий метод применим для образцов с механическим вводом (шприцом) и автоматическим крановым-дозатором. Настоящий метод также применим к устройствам с многократным использованием объемом от 0,1 мкл до 0,5 мкл. Система ввода образца должна быть в состоянии нагревать образец до температуры, гарантирующей его полное выпаривание (от 120 °C до 180 °C).

6.3 Система электронного сбора данных: Устройство сбора и интегрирования данных, используемое для обнаружения и интегрирования, должно соответствовать следующим требованиям:

- 6.3.1 Производительность не менее 75 пиков на каждый анализ;
- 6.3.2 Вычисление площади в процентах;
- 6.3.3 Отражательная способность шумов и бросков;
- 6.3.4 Частота отбора проб для быстрых пиков (< 2 с);
- 6.3.5 Определение ширины узких и широких пиков;
- 6.3.6 При необходимости опускание перпендикуляра и проведение касательной.

6.4 Индивидуальный регулятор температуры. В настоящем методе испытаний необходимо регулирование температуры в пяти колонках – переключающих клапанах (кранах) колонок и пробоотборных линиях. Колонки представлены из полярной, неполярной, платиновой колонок, а также колонки Терах и колонки с молекулярными ситами. Характеристики для этих колонок представлены в Таблице 2. Для полярной, неполярной и переключающих клапанов колонок требуется изотермическое функционирование при эквивалентной температуре термостата газового хроматографа. Эти компоненты могут быть расположены в термостате газового хроматографа. Для колонки Терах, платиновой колонки и колонки с молекулярными ситами требуется функционирование при температуре, отличающейся от температуры термостата газового хроматографа. Эти колонки могут регулироваться любыми устройствами, которые будут соответствовать следующим требованиям:

6.4.1 Способность контролировать температуру колонки Терах в пределах диапазона от 60 °C до 280 °C при допуске ± 5 °C в любой точке. Время, необходимое для нагрева этой колонки между любыми двумя точками, не должно превышать 1 минуту. Время, необходимое для охлаждения этой колонки между любыми двумя точками, не должно превышать 5 мин;

6.4.2 Способность контролировать температуру колонки с молекулярными ситами в пределах от 100 °C до 490 °C при допуске ± 10 °C в любой точке. Время, требуемое для нагревания этой колонки между двумя любыми точками не должно превышать 10 минут. Время, требуемое для охлаждения этой колонки от 450 °C до 100 °C не должно превышать 15 мин.

6.4.3 Способность контролировать платиновую колонку в температурном диапазоне от 170 °C до 350 °C. Во время текущего (серийного) анализа эта колонка функционирует в пределах от 170 °C до 220 °C.

7 Материалы

7.1 Газы-носители. С целью защиты хроматографических колонок необходимо устанавливать промышленные газоочистители активного кислорода и обезвоживатели, такие, как молекулярные сита перед измерительным прибором. При использовании таких очистителей газа следуют инструкциям поставщиков и заменяют их при необходимости.

7.1.1 Водород с минимальной чистотой 99,995 %, <0,1 частей на миллион H₂O.

ПРИМЕЧАНИЕ Чрезвычайно огнеопасный газ под высоким давлением.

7.1.2 Гелий с минимальной чистотой 99,995 %, <0,1 частей на миллион H₂O.

ПРИМЕЧАНИЕ Сжатый газ под высоким давлением.

7.2 Газы-детекторы:

7.2.1 Водород с минимальной чистотой 99,99 %, <0,1 частей на миллион H₂O.

ПРИМЕЧАНИЕ Чрезвычайно огнеопасный газ под высоким давлением.

7.2.2 Воздух, менее 10 частей на миллион, как в общем содержании углеводородов и, так и воде.

ПРИМЕЧАНИЕ Сжатый газ под высоким давлением.

7.3 Газ срабатывания клапана: Настоящий метод испытаний позволяет использовать любой тип переключения клапана или срабатывания клапана. При использовании пневматических клапанов может использоваться воздух любой чистоты, не приводящий к конденсации и препятствующий попаданию масла или других загрязнителей в клапаны-переключатели. Воздух от компрессора, работающего на поршне, оснащенном водо- и маслоочистителем, также применим. Для клапанов переключения колонок, работающих без воздуха, требований к воздуху нет.

7.4 Колонки: Приемлемые характеристики колонок приведены в Таблице 2. Другие материалы или сочетания материалов также могут обеспечить приемлемую эксплуатацию (работу). Пригодность каждой колонки определяется критериями испытания в соответствии с Разделом 8.

ПРИМЕЧАНИЕ Не подразумевалось включение в настоящий стандарт испытаний детальных этапов подготовки колонки. Колонки могут быть подготовлены любым способом, соответствующим принятым правилам обеспечения безопасности, в результате чего колонки будут соответствовать требованиям к рабочим характеристикам из Раздела 9.

7.5 Клапаны: В настоящем стандарте используются клапаны для переключения колонок и переключения потоков. Могут использоваться любые клапаны, предназначенные для использования в газовой хроматографии и соответствующие следующим требованиям:

7.5.1 Клапаны для переключения колонок обычно устанавливаются в термостате газового хроматографа. Эти клапаны должны выдерживать непрерывную работу при температуре эксплуатации термостата газового хроматографа;

7.5.2 В условиях анализа материалы, используемые в конструкции клапанов, не должны вступать в реакцию с углеводородами, присутствующими в образце. Приемлемые материалы - нержавеющая сталь и пенополиуретан;

7.5.3 Клапаны должны быть определены по размерам таким образом, чтобы они выдвигали небольшое ограничение для потока газа-носителя в условиях анализа, определенных в настоящем методе испытаний.

7.5.4 Следует соблюдать осторожность во избежание введения в клапан любой формы инородного материала или загрязняющего вещества, которые могут отрицательно повлиять на его работу.

7.6 Исследуемая смесь углеводородов: Количественная синтетическая смесь чистых углеводородов по Таблице 1, используемая для регулирования условий анализа измерительного прибора и установления функционирования прибора. Углеводородные соединения, не приведенные в Таблице 1, могут использоваться для облегчения анализа. Уровень концентрации каждого компонента в исследуемой смеси углеводородов не является критическим до тех пор, пока точно известна концентрация. Процентный диапазон от 1,0 до 6,0 массовых процентов считается приемлемым. Примеси отдельных компонентов могут отрицательно влиять на количественную сторону анализа. Если примесь имеет такое же углеродное число и основное молекулярное строение, как основной компонент, оно будет количественно определено в пределах группы. В качестве примера будут определены изобутилциклопентан и изопропилциклогексан как C_9 нафтенy. Каждый из отдельных углеводородных компонентов, применяемых для этой исследуемой смеси, должен иметь минимальный уровень чистоты 99 молярных процентов. Приготовление жидких смесей приведено в ASTM D 4307.

7.7 Расход и давление газа:

7.7.1 Газы-носители:

7.7.1.1 Регулируется расход газа-носителя гелия через заливочное отверстие, полярную и платиновую колонку и колонку с молекулярными ситами. Скорость потока от 16 мл/мин до 23 мл/мин считается приемлемой. Давление в системе подачи гелия 620 кПа (90 фунтов на квадратный дюйм) считается приемлемым для соответствия требованию к расходу гелия. На расход газа-носителя гелия в рамках настоящего метода испытаний будут ссылаться как на расход «А».

7.7.1.2 Газ-носитель гелий, используемый в качестве подпиточного газа, когда полярная колонка находится в режиме остановленного потока, устанавливается на такой же скорости потока, как и газ-носитель гелий через заливочное отверстие.

7.7.1.3 Регулируется расход (поток) газа-носителя водорода через колонку и неполярную колонку. Скорость потока от 12 мл/мин до 17 мл/мин считается приемлемой. Давление в системе подачи водорода 517 кПа (75 фунтов на квадратный дюйм) считается приемлемым для соответствия требованию к расходу водорода. На расход газа-носителя водорода в пределах настоящего метода испытаний будут ссылаться как на расход «В».

7.7.1.4 Регулируется расход водорода к платиновой колонке. Скорость потока от 10 мл/мин до 15 мл/мин считается приемлемой.

7.7.2 Газы-детекторы. Скорость потока воздуха и водорода, как окислителя топливных газов для пламенно-ионизационного детектора должна быть установлена в соответствии с инструкциями фирмы-изготовителя этого измерительного прибора.

7.7.3 Газы для срабатывания клапана: Пневматические клапаны, для которых требуется подача воздуха при давлении и расходе, соответствующим для обеспечения надлежащего срабатывания. При использовании в настоящем методе испытаний пневматических клапанов давление и расход воздуха должны обеспечиваться в соответствии с инструкциями фирмы-изготовителя этого клапана.

8 Описание системы

8.1 Можно приобрести промышленные измерительные приборы, которые соответствуют требованиям настоящего стандарта. Одна такая система основывается на пневматических клапанах. Другая система основывается на поворотных клапанах. Дополнительные инструкции по эксплуатации включены в руководство по эксплуатации и обслуживанию настоящих измерительных приборов. Цифры в настоящем методе испытаний применимы к данным системам.

8.1.1 На Рисунке 1 и Рисунке 2 представлены типичные схемы (конфигурации) приборов, в которых используются различные техники переключения клапанов колонок. В настоящем методе испытаний разрешается использовать любую из этих схем.

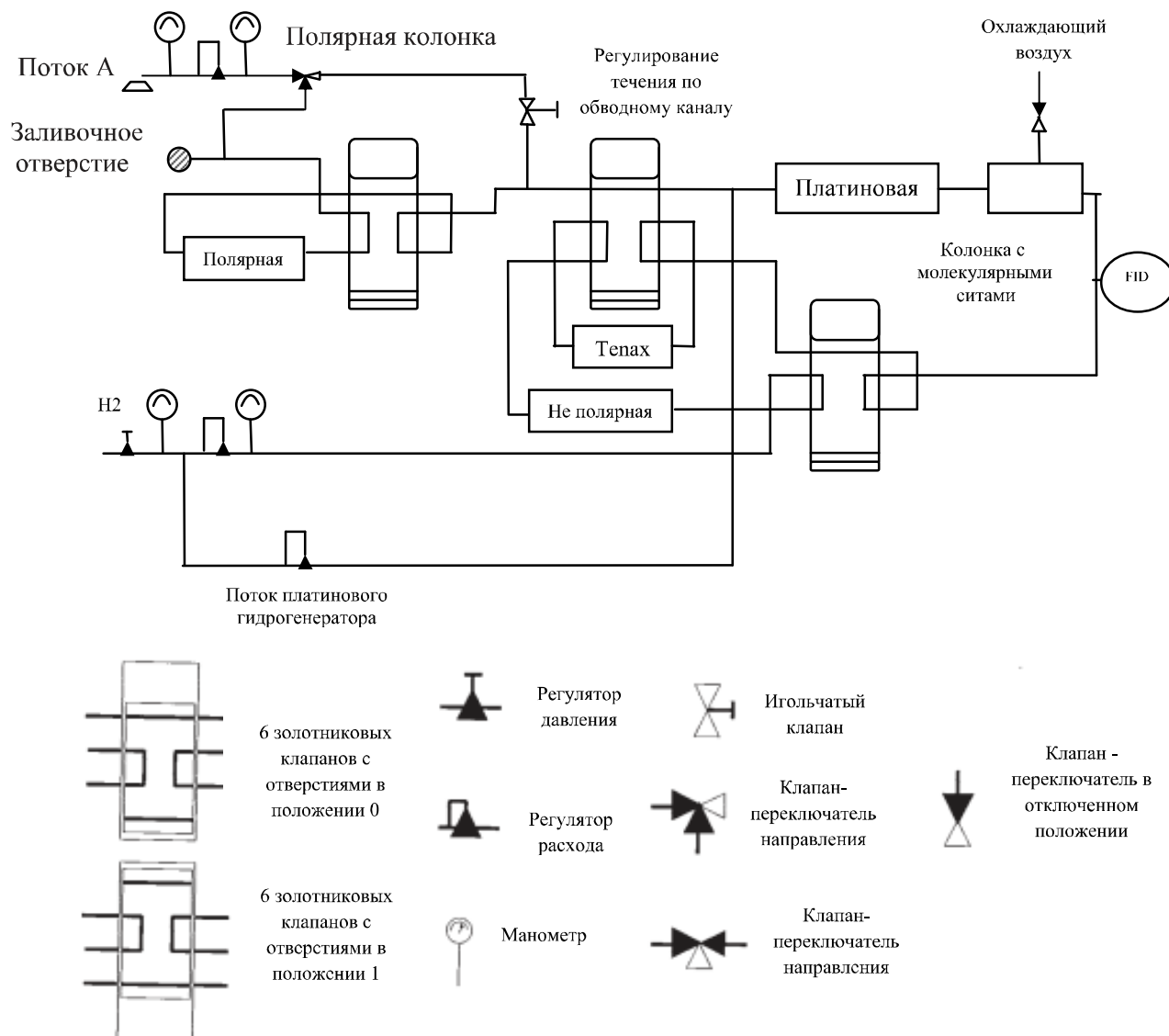


Рисунок 1 – Типичный измерительный прибор с шестью золотниковыми клапанами

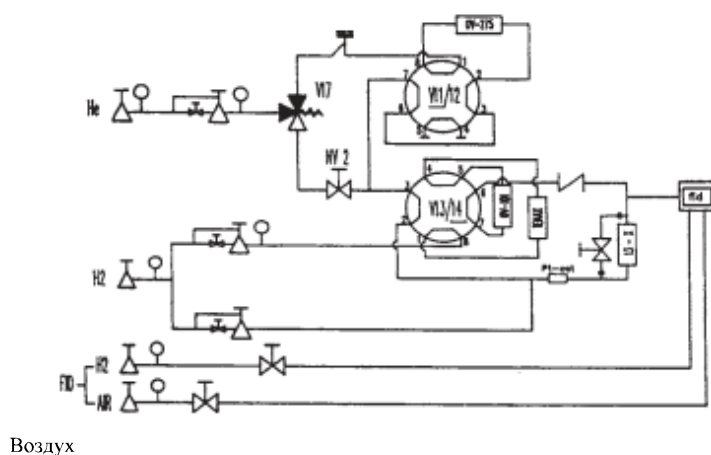
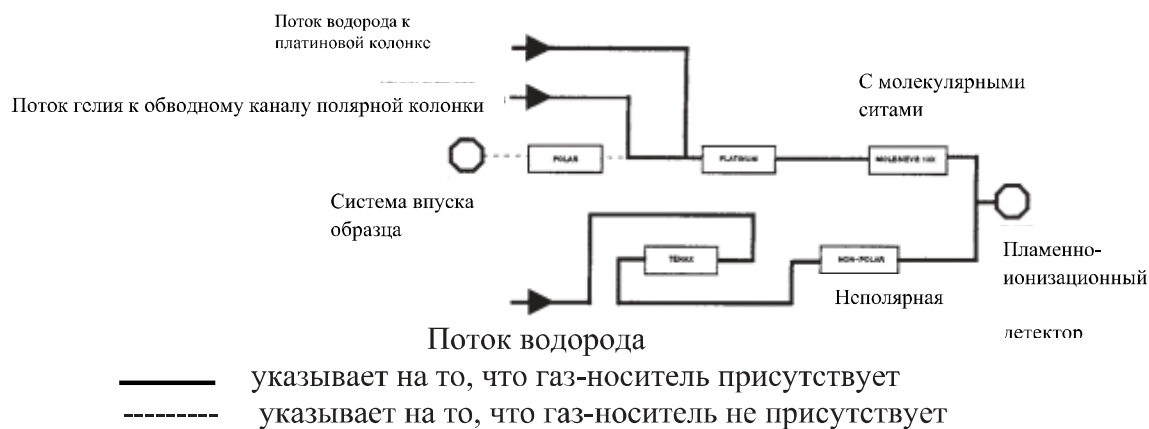


Рисунок 2 – Типичная схема измерительного прибора с поворотными клапанами

8.1.2 На Рисунках 3 – 13 показаны компоновки расхода системы во время этапов испытания колонки и анализа образца настоящим методом испытаний.

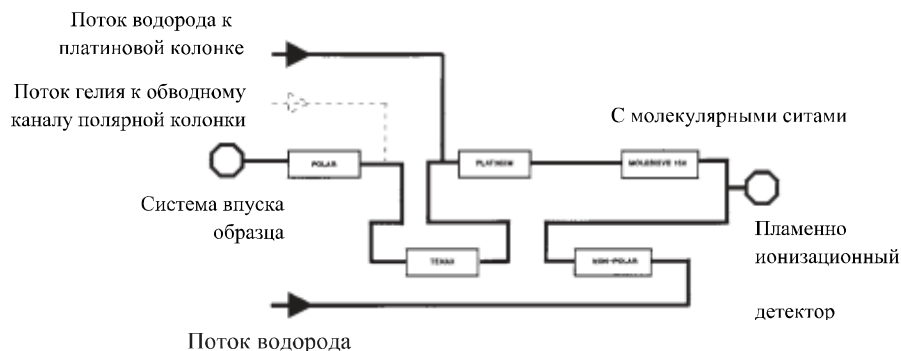


Рисунок 3 – Начало времени «А»



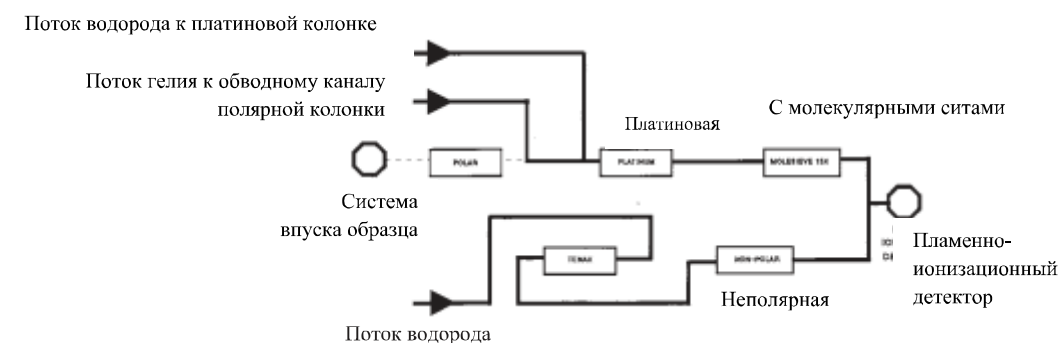
ПРИМЕЧАНИЕ Полярную колонку устанавливают в остановленном потоке

Рисунок 4 – Окончание времени «А»



ПРИМЕЧАНИЕ Элюирование первого ароматического соединения с полярной колонки.

Рисунок 5 – Начало времени «В»



— указывает на то, что газ-носитель присутствует
 - - - - - указывает на то, что газ-носитель не присутствует

ПРИМЕЧАНИЕ Начинают с элюирования первого ароматического соединения к детектору.

Рисунок 6 – Окончание времени «В»

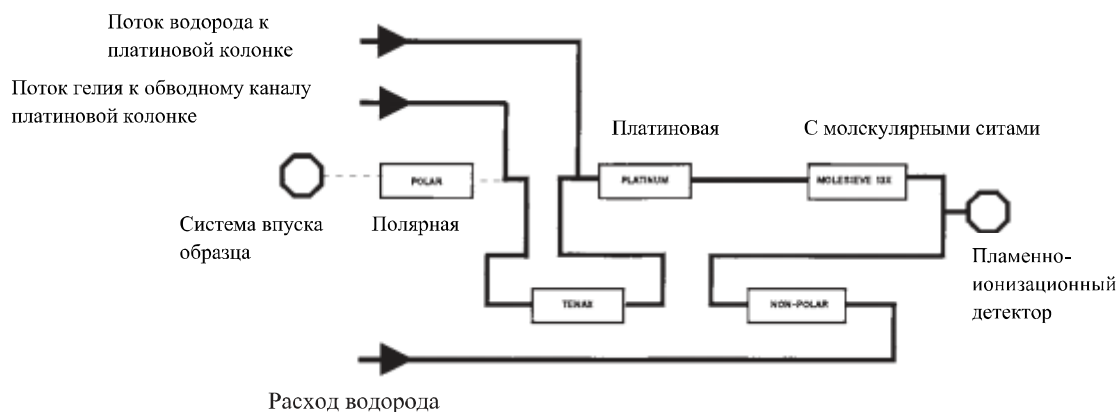
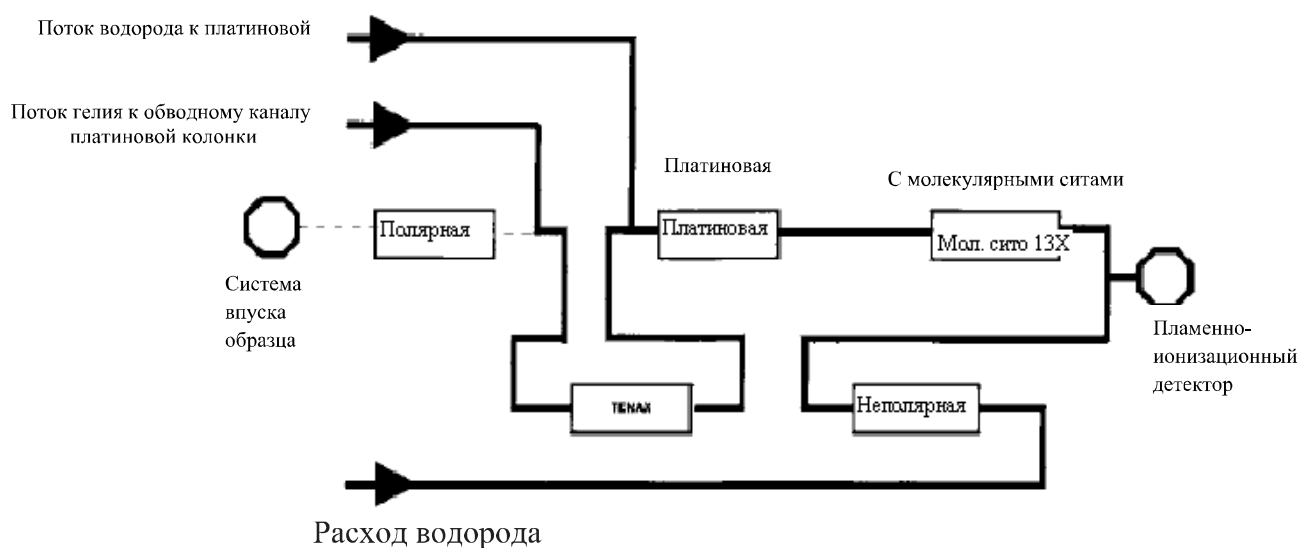


Рисунок 7 – Промывка обратным потоком неполярной колонки к детектору



ПРИМЕЧАНИЕ Элюирование фракции второго ароматического соединения из полярной колонки.

Рисунок 8 – Начало времени «С»

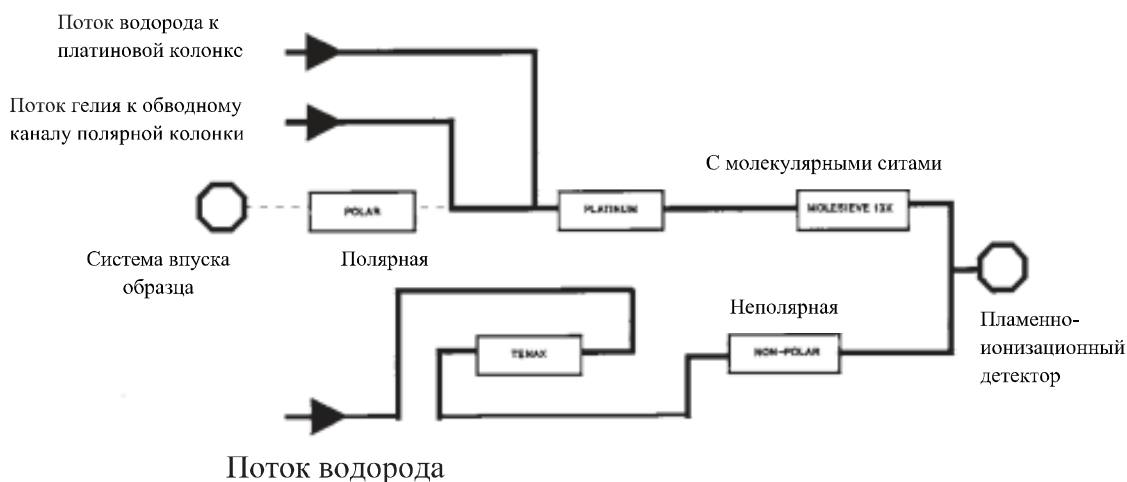
8.1.3 В Таблице 3 и Таблице 4 перечислены условия, которые соблюдаются во время этапов испытания колонки и анализа образца по схеме измерительного прибора, представленного на Рисунке 1.

8.1.4 В Таблице 5 и Таблице 6 перечислены условия, которые соблюдаются во время этапов испытания колонки и анализа образца по схеме измерительного прибора, представленного на Рисунке 2.

8.2 В полярной колонке образец разделяется на четыре фракции. Первые три фракции циркулируются вперед через полярную колонку, а последняя циркулируется в обратном направлении. После завершения каждого цикла элюирования, поток через колонку останавливают с целью поддержания относительного положения не элюированных компонентов в пределах колонки. С целью упрощения три циркулирующиеся в переднем направлении фракции полярной колонки будут называться фракциями «А», «В» и «С» соответственно. Продолжительность времени, относящаяся к каждой фракции, будет называться временем «А», «В» и «С» соответственно. Данные продолжительности времени не зависят друг от друга и являются функцией условий схемы измерительного прибора, эффективности колонки и расхода газа-носителя.

9 Подготовка оборудования

9.1 Газовый хроматограф приводят в действие в соответствии с инструкциями изготовителя. Начальные установки, перечисленные в Таблице 3 и Таблице 4, считаются подходящими для измерительных приборов типа золотникового клапана. Начальные установки, перечисленные в Таблице 5 и Таблице 6, считаются подходящими для измерительных приборов типа поворотного клапана. Расхождения эффективности от колонки к колонке требуют, чтобы каждая установка потока и время разрыва определялись экспериментально.



Примечание 1 Начинают с элюирования второго ароматического соединения к детектору.

Рисунок 9 – Окончание времени «С»

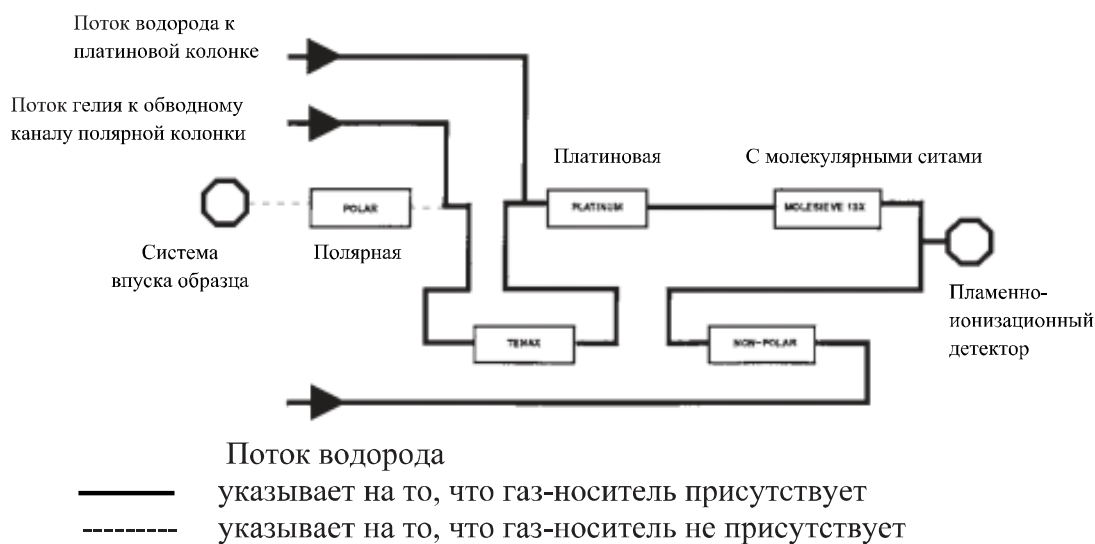


Рисунок 10 – Обратная циркуляция неполярной колонки к детектору

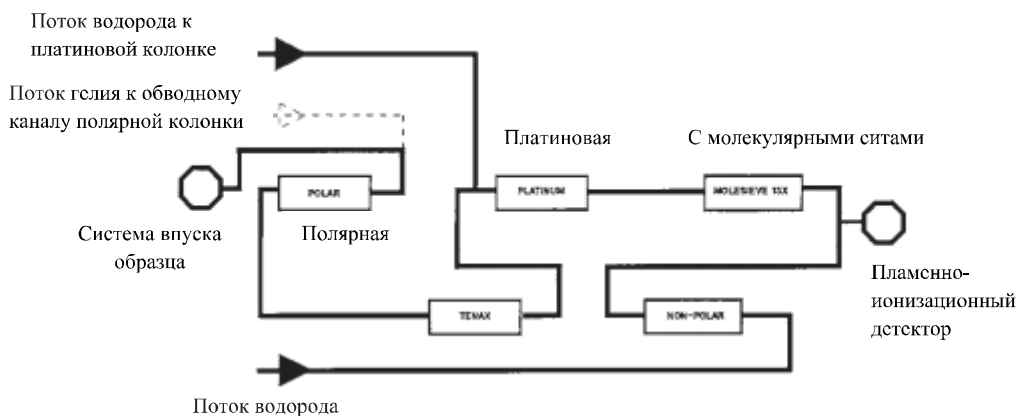


Рисунок 11 – Обратная циркуляция полярной колонки



Рисунок 12 – Конечное элюирование неполярной колонки



Рисунок 13 – Обратная циркуляция неполярной колонки к детектору

9.2 Скорость потока газа-носителя, время «А», «В» и «С» должны быть отрегулированы с целью получения приемлемых аналитических рабочих характеристик с углеводородной исследуемой смесью, представленной в 7.6. Настоящие условия затем протоколируются и должны использоваться для анализа образца. Считается, что система соответствует спецификациям настоящего метода испытаний, если абсолютные ошибки (погрешности) анализа исследуемой смеси углеводородов, как рассчитывается в Разделе 11 и 12, равны или меньше нижеследующего: $\pm 0,3 \%$ на углеродное число на углеводородный тип (например, C_5 парафины) и $\pm 0,3 \%$ на углеводородный класс (например, все парафины).

9.3 Условия включения измерительных приборов с исследуемой смесью углеводородов:

9.3.1 Изначально создают конфигурацию системы как показано на Рисунке 3. Применяют условия, представленные в Таблице 3 и Таблице 4 для измерительных приборов типа золотникового клапана или Таблице 5 и Таблице 6 для измерительных приборов типа поворотного клапана.

9.3.2 Вводят приблизительно 0,2 мкл исследуемой смеси углеводородов и начинают регистрировать сигнал с детектора. Ввод образца обозначает начало времени А. Парафинам и нафтенам с точками кипения ниже 200°C дают элюировать из полярной колонки. Удерживают ароматические соединения, полинафтены, если они присутствуют, а также компоненты с температурой кипения более 200°C в полярной колонке в течение времени А. Если при первом элюировании присутствуют олефины, они гидрогенизируются платиновой колонкой. Все компоненты элюирования улавливаются в колонке с молекулярными ситами.

**Таблица 3 – Установка температуры для приборов
с золотниковым клапаном (см. Рисунок 1)**

Устройство	Начальная температура, (°C)	Конечная температура (°C)	Скорость, (минуты)
Полярная колонка	130	130	Изотермическая
Неполярная колонка	130	130	Изотермическая
Платиновая колонка	220	220	Изотермическая
Детектор	150	150	Изотермическая
Молекулярное сито 13X	100	не менее 430	30 ±5, логарифмическая
Колонка Терах	60	280	1, максимум

**Таблица 4 - Установка потока и время разрыва для приборов
с золотниковым клапаном (см. Рисунок 1)**

Описание	Начальная установка, минуты	Приемлемый диапазон, минуты
Поток гелия через заливочное отверстие	20 мл/мин	от 16 мл/мин до 23 мл/мин
Поток гелия по обводному каналу полярной колонки	Скорость потока, одинаковая со скоростью потока в заливочном отверстии	Скорость потока, одинаковая со скоростью потока в заливочном отверстии
Поток водорода к платиновой колонке	12 мл/мин	от 10 мл/мин до 15 мл/мин
Поток водорода через неполярную колонку	14 мл/мин	от 12 мл/мин до 17 мл/мин
Время А	3,6	от 2,7 до 4,6
Время В	3,4	от 2,7 до 4,6
Время С	3,6	от 2,7 до 4,6

**Таблица 5 - Установка температуры для приборов
с поворотным клапаном (см. Рисунок 2)**

Устройство	Начальная температура, (°C)	Конечная температура, (°C)	Скорость, (минуты)
Полярная колонка	130	130	Изотермическая
Неполярная колонка	130	130	Изотермическая
Платиновая колонка	170	170	Изотермическая
Детектор	170	170	Изотермическая
Молекулярное сито	100	430	10 °C
Колонка Tenax	60	280	1

**Таблица 6 – Установка потока и время разрыва для приборов
с поворотным клапаном (см. Рисунок 2)**

Описание	Начальная установка, минуты	Приемлемый диапазон, минуты
Поток гелия через заливочное отверстие	25 мл/мин	от 20 мл/мин до 35 мл/мин
Поток гелия по обводному каналу полярной колонки	Скорость потока, одинаковая со скоростью потока в заливочном отверстии	Скорость потока, одинаковая со скоростью потока в заливочном отверстии
Поток водорода к платиновой колонке	7 мл/мин	5 – 10 мл/мин
Поток водорода через неполярную колонку	20 мл/мин	15 -30 мл/мин
Время А	2	от 1,7 до 2,5
Время В	2	от 1,7 до 3,0
Время С	2	от 1,7 до 3,0

9.3.3 В течение времени А из полярной колонки должно элюировать минимум 80 % додекана. Если элюирование додекана составляет менее 80 %, время А слишком короткое или расход А слишком низкий. Время А будет слишком долгим или расход А слишком высоким, если в течении времени А элюирует бензол или транс-декалин или оба этих вещества. Регулируют время А или поток (расход) А для соответствия этим требованиям.

9.3.4 По окончании времени А меняют конфигурацию (схему) на ту, которая представлена на Рисунке 4. Устанавливают полярную колонку в остановленный поток и программируют температуру в колонке с молекулярными ситами от 100 °C до 430 °C, как минимум, при скорости, установленной в Таблице 3 или в Таблице 5. Компоненты будут элюировать из колонки с молекулярными ситами в виде групп, по углеродному числу и групповому типу. В рамках каждой группы по углеродному числу, сначала будут элюировать нафтенy, а затем парафины. Если колонка с молекулярными ситами содержит смесь 13 X и пять типов А молекулярных сит, групповой порядок элюирования будет представлен сначала нафтенами как группой, за ними будут следовать изо-парафины, как группа, а потом нормальный парафин по углеродному числу.

9.3.5 По окончании элюирования нафтенy и парафинов, меняют конфигурацию на ту, которая представлена на Рисунке 5. Начинают охлаждать колонку с молекулярными ситами до 100 °C и включают колонку Tenax в поток А для получения следующей

фракции из полярной колонки. Выводят полярную колонку из остановленного потока. Это означает начало времени В.

9.3.6 В течение времени В, большая часть, если не вся, бензола и толуола, некоторых C_8 ароматических соединений, декалина, нафтен и парафинов, имеющих температуру кипения более $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, элюирует в колонку Тенах. Если весь транс-декалин не элюировал в течение времени В, то время В слишком короткое. Если в течение времени В элюирует любое вещество из о-ксилола или C_9 ароматического соединения, то время В является слишком долгим. Регулируют время В для соответствия этим требованиям.

9.3.7 По окончании времени В изменяют конфигурацию на ту, которая представлена на Рисунке 6. Нагревают колонку Тенах до $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ и позволяют всем определенным компонентам элюировать в неполярную колонку. Ароматические соединения и декалин элюируют из неполярной колонки в порядке по точке кипения. Нафтен и парафины, с температурой кипения более $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в это время из полярной колонки не элюируют.

9.3.8 Через четыре минуты тридцать секунд после начала нагрева колонки Тенах, меняют конфигурацию на ту, которая представлена на Рисунке 7 и промывают в обратном направлении неполярную колонку. В это время охлаждают колонку Тенах до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. В то же время продолжают цикл обратной промывки (обратной циркуляции) в течение 5,5 мин. Промывают в обратном направлении нафтен и парафины, имеющие температуру кипения более $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ из неполярной колонки в детектор.

9.3.9 По окончании цикла обратной промывки меняют конфигурацию на ту, которая представлена на Рисунке 8. Это означает начало времени С. Вторая фракция ароматических соединений элюирует из полярной колонки в улавливатель Тенах. Этот смыв содержит некоторые из C_8 ароматических соединений, приблизительно половину C_9 ароматических соединений и незначительное количество C_{10} ароматических соединений. Любой оставшийся бензол и большая часть, если не вся толуола, которая не элюировала в течение времени В, может элюировать в это время. Парафины и нафтен, имеющие температуру кипения более $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, которые не полностью элюировали в течение времени В, могут элюировать в данный момент.

9.3.10 Если о-ксилол совсем не элюирует в течение времени С, время С является слишком коротким. Если больше 90 % о-ксилола элюирует в течение времени С, время С является слишком долгим.

9.3.11 По окончании времени С меняют конфигурацию на ту, которая представлена на Рисунке 9, устанавливают полярную колонку в остановленный поток. Колонку Тенах нагревают до $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ и дают всем уловленным компонентам элюировать в неполярную колонку. Ароматические соединения элюируют из неполярной колонки в порядке точки кипения.

9.3.12 Через четыре минуты тридцать секунд после начала нагревания колонки Тенах, меняют конфигурацию на ту, которая представлена на Рисунке 10 и промывают в обратном направлении неполярную колонку. В это время охлаждают колонку Тенах до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Продолжают цикл обратной промывки в течение 5,5 мин. В это время промывают в обратном направлении нафтен и парафины, имеющие температуру кипения более $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ из неполярной колонки в детектор.

9.3.13 По окончании цикла обратной промывки меняют конфигурацию на ту, которая представлена на Рисунке 11 и промывают в обратном направлении полярную колонку к улавливателю Тенах. Этот цикл обратной промывки длится приблизительно 10 мин, пока все удерживаемые компоненты не будут промыты в обратном направлении в колонку Тенах.

9.3.14 По окончании настоящего цикла обратной промывки меняют компоновку на ту, которая представлена на Рисунке 12. Колонку Тенах нагревают до $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ и дают всем

уловленным соединениям элюировать в неполярную колонку. Оставшиеся ароматические соединения с точками кипения ниже 200 °С элюируют в порядке точек кипения к детектору.

9.3.15 Приблизительно через 6,5 мин после начала нагревания колонки Терах, меняют компоновку на ту, которая представлена на Рисунке 13 и промывают в обратном направлении компоненты, имеющие температуру кипения более 200 °С из неполярной колонки к детектору. Колонку Терах охлаждают до 60 °С и затем останавливают сбор данных сигнала детектора.

9.4 Осуществляют этапы, изложенные ниже в Разделах 11 и 12 с целью проверки того, что система правильно отрегулирована. Считается, что система соответствует спецификациям настоящего метода испытаний, если абсолютные ошибки анализа исследуемой смеси углеводородов равны следующему или же меньше его: $\pm 0,3$ % на углеродное число на углеводородный тип (например, C₅ парафины) и $\pm 0,3$ % на углеводородный класс (например, все парафины).

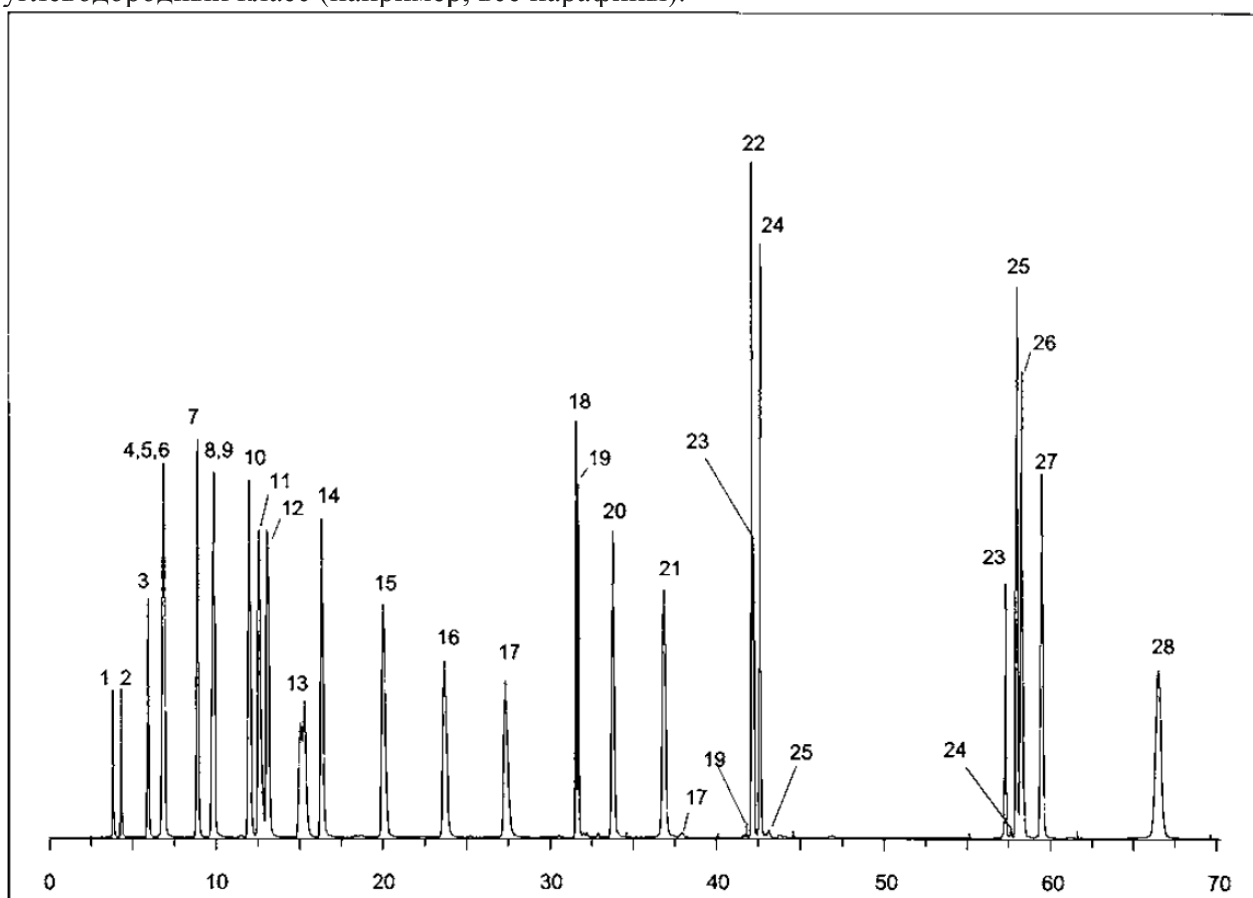


Рисунок 14 – Исследуемая смесь углеводородов

9.5 Протоколируют действительное время и температуру, а также расход, которые посчитали необходимым для соответствия требованиям разделения, как изложено на различных этапах в 9.3. Эти параметры используют для последовательного анализа всех образцов.

10 Методика

10.1 Отбору проб из резервуарного хранилища в открытые емкости должны выполняться в соответствии с ASTM D 4057. Сразу же после отбора образца емкость закрывают пробкой.

10.2 Измерительный прибор устанавливают в исходной конфигурации как показано на Рисунке 3.

10.3 Условия эксплуатации регулируют с величинами, экспериментально определенными в 9.3, с целью получения требуемого разделения. Это может быть сделано программно для автоматизированных измерительных приборов.

10.4 Вводят приблизительно 0,2 мкл образца и начинают сбор данных от сигнала детектора. Хроматограмма требуется для идентификации группы углеводородного типа. Интегрированная площадь пиков требуется для вычисления массового процента.

10.5 Сбор данных прекращают после элюирования конечной фракции.

11 Расчет

11.1 Каждую группу углеводородного типа определяют путем его визуального сопоставления с эквивалентом из исследуемой смеси углеводородов, смотреть Рисунок 14 и Таблицу 7. Рабочие характеристики колонки с молекулярными ситами и состав образца могут привести к разделению нормальных парафинов и изо-парафинов по углеродному числу. Эти группы могут быть объединены при вычислениях и запротоколированы в виде парафинов по углеродному числу. Каждый из компонентов ароматического соединения может элюировать в несколько фракций ароматического соединения. Определяют и суммируют каждый из этих компонентов в пределах соответствующей группы по углеводородному типу. Пиковые характеристики будут варьироваться и зависеть от концентрации компонентов в образце. Подача из качественной установки реформинга также может использоваться для облегчения идентификации, как показано на Рисунке 15.

11.2 Если используется вычислительный интегратор для автоматической идентификации пиков, тщательно изучают протокол для гарантии того, что все пики надлежащим образом идентифицированы и интегрированы.

Таблица 7 – Идентификация компонента углеводородной испытательной смеси

Номер идентификации	Название компонента
1	Циклопентан
2	n-Пентан
3	Циклогексан
4	2,3-Диметилбутан
5	n-Гексан
6	1-Гексен
7	Метилциклогексан
8	4-Метил-1-Гексен
9	n-Гептан
10	1,цис-2-Диметилциклогексан
11	2,2,4-Триметилпентан
12	n-Октан
13	1,цис-2,цис-4-Триметилциклогексан
14	n-Нонан
15	n-Декан
16	n-Ундекан
17	n-Додекан
18	Бензол
19	Толуол (метилбензол)
20	транс-Декагидронафталин (декалин)
21	N-Тетрадекан
22	Этилбензол
23	1,2-Диметилбензол (о-ксилол)
24	n-Пропилбензол
25	1,2,4-Триметилбензол
26	1,2,3-Триметилбензол
27	1,2,4,5-Тетраметилбензол
28	Пентаметилбензол

11.3 Коэффициенты чувствительности: Все группы протоколируются в массовых процентах, нормализованных до 100 %. Нижеследующая формула используется для вычисления коэффициентов чувствительности пламенно- ионизационного детектора, как представлено в Таблице 8:

$$F_i = \frac{(C_{aw} \times C_n) + (H_{aw} \times H_n)}{C_n} \times 0,7487 \quad (1)$$

Где,

F_i – относительный коэффициент чувствительности для группы по углеводородному типу отдельного углеродного числа,

C_{aw} – атомный вес углерода, 12,011

C_n – число атомов углерода в группе

H_{aw} – атомный вес водорода, 1,008

H_n – число атомов водорода в группе

0,7487 – поправки чувствительности метана до единицы.

Будут считать, что метан имеет коэффициент чувствительности, равный единице (1).

11.3.1 Используют усредненный коэффициент чувствительности 0,88 для первых трех фракций, имеющих температуру кипения более 200°C. Используют коэффициент чувствительности 0,85 для последней фракции, имеющей температуру кипения более 200°C. Используют усредненный коэффициент чувствительности 0,835 для C₉ и выше ароматических соединений.

11.4 Умножают площадь, относящуюся к каждой их идентифицированных групп на соответствующий коэффициент чувствительности для получения откорректированной площади для каждой из групп:

$$A_{ic} = A_i \times F_i \quad (2)$$

Где,

A_{ic} – скорректированная площадь идентифицированной группы, и

A_i – исходная (необработанная) площадь идентифицированной группы.

Таблица 8 – Коэффициенты чувствительности пламенно-ионизационного детектора на основе процентного содержания по массе углерода, метана, принимаемых за единицу

Число атомов углерода	Парафины	Нафтены	Ароматические соединения
3	0,916	...	...
4	0,906	...	...
5	0,899	0,874	...
6	0,895	0,874	0,811
7	0,892	0,874	0,820
8	0,890	0,874	0,827
9	0,888	0,874	0,835
10	0,887	0,874	...
11	0,886	0,874	...

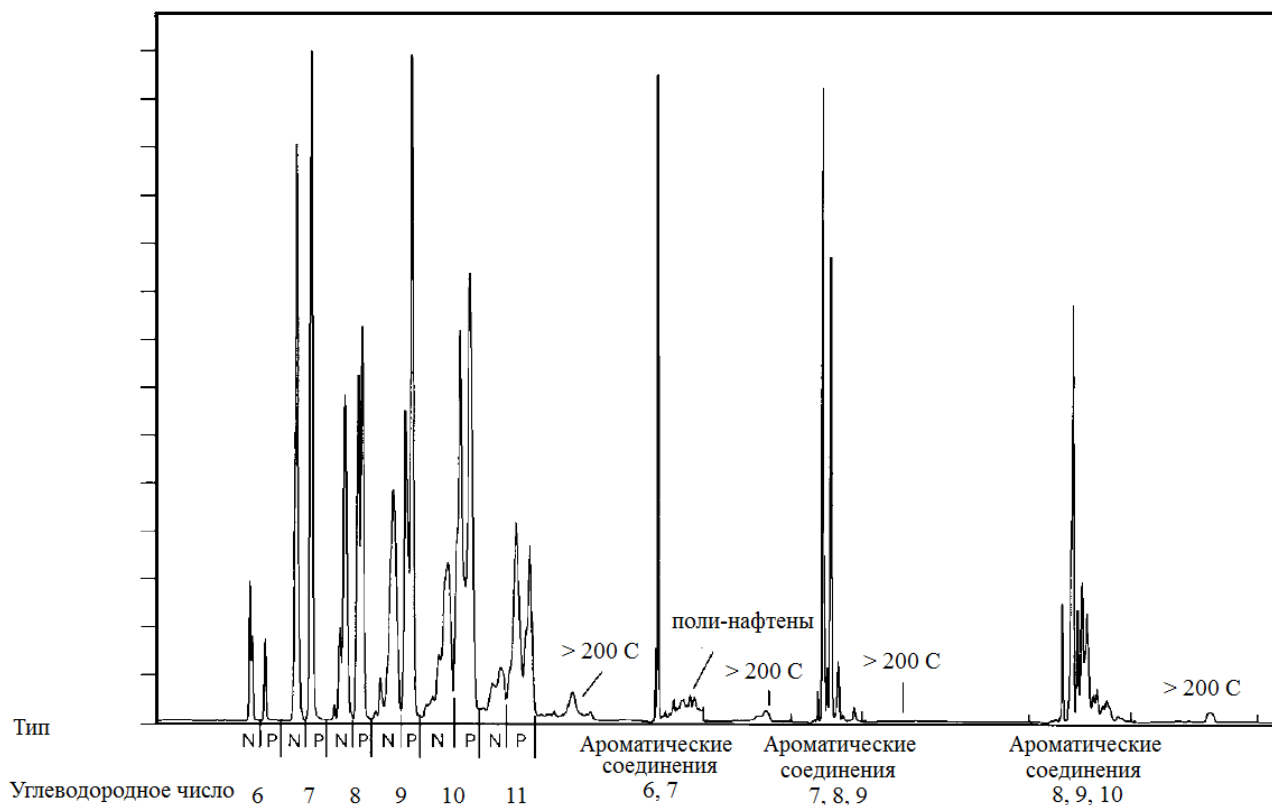


Рисунок 15 – Качественная проба нефти

11.5 Находят сумму всех отдельных скорректированных площадей из 11.4.

$$T = \sum A_{ic} \quad (3)$$

где:

T – общее скорректированных площадей.

11.6 Делят каждую из идентифицированных групп на общую скорректированную площадь, определенную в 11.5 для получения нормированного (нормализованного) массового процента для каждой группы:

$$M_i = \frac{A_{ic}}{T} \quad (4)$$

где,

M_i – нормализованный массовый процент идентифицированной группы.

12 Протокол испытаний

12.1 Протоколируют следующую информацию:

12.1.1 Массовый процент и тип углеводородной группы для каждой группы на протяжении C_{11} с точностью до 0,01 %,

12.1.2 Массовый процент фракции, имеющей температуру кипения более 200 °C с точностью до 0,01 %,

12.1.3 Массовый процент поли-нафthenов, имеющих температуру кипения менее 200°C (например, транс-Декагидронафталин) с точностью до 0,01 %, и

12.1.4 C_9 ароматические соединения и выше, такие как C_9 + с точностью до 0,01 %.

13 Точность и (систематическая) погрешность

13.1 Точность: Точность любого отдельного измерения в результате применения настоящего метода испытаний зависит от нескольких факторов, относящихся к отдельным компонентам или группе компонентов, включая летучесть, концентрацию и степень, до которой компонент или группа компонентов отделены от близко элюирующих компонентов или групп компонентов. Так как определять точность измерения для каждого компонента или группы компонентов при разных уровнях концентрации, разделенных по настоящему методу испытаний, является нецелесообразным, в Таблице 9 представлены значения повторяемости и воспроизводимости для выбранных, представительных компонентов и групп компонентов.

13.1.1 Повторяемость: Разница между последовательными результатами испытания, полученными одним и тем же оператором на одном и том же оборудовании при постоянных рабочих условиях на идентичном исследуемом материале, при нормальном и правильном функционировании метода испытаний, будет превышать значение, представленное в Таблице 9 только в одном случае из двадцати.

13.1.2 Воспроизводимость: Разница между двумя отдельными и независимыми результатами, полученными разными операторами в разных лабораториях на идентичном исследуемом материале, в конечном итоге, при правильном функционировании настоящего метода испытаний, будет превышать значения, представленные в Таблице 9 только в одном случае из 20.

Таблица 9 – Повторяемость и воспроизводимость отобранных компонентов нефти и групп компонентов

Компонент или группа	Повторяемость ^А	Воспроизводимость ^А
Бензол	0,066(x) ^{0,20}	0,20(x) ^{0,20}
Толуол	0,051 (x) ^{0,67}	0,22(x) ^{0,67}
C ₈ Ароматические соединения	0,041 (x)	0,17(x)
C ₉ + Ароматические соединения	0,092(x) ^{0,50}	0,50(x) ^{0,50}
C ₇ Парафины	0,16 %	0,61 %
C ₈ Парафины	0,066(x) ^{0,50}	0,18(x) ^{0,50}
C ₉ Парафины	0,098(x) ^{0,50}	0,17(x) ^{0,50}
C ₆ Нафтенy	0,046(x) ^{0,50}	0,11 (x) ^{0,50}
C ₇ Нафтенy	0,14(x)	0,33(x)
C ₈ Нафтенy	0,067(x) ^{0,33}	0,13(x) ^{0,33}
Общее содержание парафинов	0,064(x) ^{0,50}	0,17(x) ^{0,50}
Общее содержание нафтенов	0,059(x) ^{0,50}	0,11 (x) ^{0,50}
Общее содержание ароматических соединений	0,077(x) ^{0,50}	0,28(x) ^{0,50}
^А (x) Относится к массовому проценту обнаруженного компонента или группе компонентов.		

13.1.3 Погрешность: Погрешность – это параметр, возникающий в результате применения настоящего метода испытаний, который не может быть определен, так как не имеется приемлемого стандартного образца, пригодного для определения погрешности.

Приложение А
(обязательное)

**А1. Вычисление и протоколирование объемного процента жидкости
(неподвижной фазы)**

**Таблица А1.1 – Усредненная относительная плотность 15/15°C
групп по углеводородному типу**

Число атомов углерода	Парафины	Нафтены	Ароматические соединения
3	0,5070	...	...
4	0,5735	...	...
5	0,6177	0,7603	...
6	0,6622	0,7688	0,8829
7	0,6911	0,7695	0,8743
8	0,7143	0,7768	0,8738
9	0,7318	0,8058	0,8762
10	0,7425	0,8179	...
11	0,7445	0,8200	...

А.1.1 Вычисляют и протоколируют объемный процент жидкости каждой группы по углеводородному типу, нормализованной до 100 % при использовании данных нормализованного массового процента как вычислено в Разделе 11, а также усредненную относительную плотность каждой группы по углеводородному типу из Таблицы А1.1.

А.1.2 Используют коэффициент усредненной относительной плотности 0,8000 для первых трех фракций, имеющих температуру кипения более 200°C. Используют коэффициент усредненной относительной плотности 0,8800 для последней фракции с температурой кипения более 200°C. Применяют коэффициент усредненной относительной плотности 0,8762 для C₉ и выше ароматических соединений.

А.1.3 Делят каждое из значений массового процента типа углеводородной группы, как запроотоколировано, на соответствующий усредненный коэффициент относительной плотности для получения скорректированного объемного процента жидкости для каждой из идентифицированных групп:

$$V_{ic} = \frac{M_n}{D_a} \quad (\text{А.1.1})$$

Где,

V_{ic} – скорректированный объемный процент жидкости идентифицированной группы,

M_n – нормализованный массовый процент идентифицированной группы, и

D_a – усредненная относительная плотность идентифицированной группы.

А1.4 Суммируют все данные по отдельным скорректированным объемным процентам жидкости из А1.2 с целью получения общего скорректированного объемного процента жидкости:

$$T_v = \sum V_{ic} \quad (\text{А1.2})$$

Где,

T_v – общий скорректированный объемный процент жидкости.

А1.5 Делят все данные скорректированного объемного процента жидкости для каждой идентифицированной группы из А1.3 на общее количество значений

скорректированного объемного процента жидкости из А1.4 с целью получения нормализованного объемного процента жидкости для каждой идентифицированной группы:

$$V_i = \frac{V_{ic}}{T_v} \quad (A1.3)$$

Где,

V_i – нормализованный объемный процент жидкости идентифицированной группы.

А1.6 Протоколируют объемный процент жидкости и тип углеводородной группы каждой группы на протяжении C_{11} с точностью до 0,01 %.

А1.7 Протоколируют объемный процент жидкости фракции, кипящей при более 200 °С с точностью до 0,01 %.

А1.8 Протоколируют объемный процент жидкости поли-нафтен, имеющих температуру кипения ниже 200°С (например, транс-Декагидронафталина) с точностью до 0,01 %.

А1.9 Протоколируют объемный процент жидкости C_9 и выше ароматических соединений, таких как C_9+ с точностью до 0,01 %.

УДК 665.6.532.13:006.354

МКС 75.080

Ключевые слова: нефтепродукты, определение парафинов, нафтенов и ароматических соединений, бензол, толуол.
