



Обозначение: D 1319-10

Обозначение: 156/97

**СТАНДАРТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТИПОВ
УГЛЕВОДОРОДОВ В ЖИДКИХ НЕФТЕПРОДУКТАХ С
ПОМОЩЬЮ АДСОРБЦИИ С ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ
ИНДИКАТОРОМ**

**STANDARD TEST METHOD FOR HYDROCARBON TYPES IN
LIQUID PETROLEUM PRODUCTS BY FLUORESCENT
INDICATOR ADSORPTION**

ЗАРЕГИСТРИРОВАНО

**Федеральное агентство
по техническому регулированию
и метрологии**

ФГУ «КВФ «ИНТЕРСТАНДАРТ»

Номер регистрации: **1323-10/ASTM**
Дата регистрации: **20.10.2010**

Москва

2010 год

Данный перевод выполнен ФГУ «КВФ «Интерстандарт» Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии согласно лицензии Американского общества по материалам и их испытаниям (ASTM International) 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. ASTM International не утверждает и не подтверждает эти переводы, и при любых обстоятельствах в качестве оригинальной версии может рассматриваться только английская версия со знаком копирайта ASTM International. Копирование указанных переводов какой-либо Стороной, кроме ASTM International или ФГУ «КВФ «Интерстандарт», строго запрещено в соответствии с законодательством США и международным авторским правом.

This translation is executed by FGU "CIC "Interstandard" of Federal Agency on Technical Regulating and Metrology under the license of American Society for Testing and Materials (ASTM International) 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. ASTM International does not approve and does not confirm these translations and in any cases only the English version published with a sign of ASTM International copyright can be considered as the original version. Reproduction of the specified translations by any Party, except for ASTM International or FGU "CIC "Interstandard", is strictly forbidden according to the USA legislation and international copyright.

**Федеральное государственное учреждение
Консультационно-внедренческая фирма в области
международной стандартизации и сертификации
ФГУ «КВФ «ИНТЕРСТАНДАРТ»
Ленинский проспект, д. 9,
Москва, В - 49, ГСП-1, 119991
Тел.: (495) 236-54-49, 236-43-83
Факс: (499) 230-13-72
E-mail: interst@gost.ru
Web: www.interstandart.ru**



Обозначение: D 1319-10

Обозначение: 156/97

Стандартный метод определения типов углеводородов в жидких нефтепродуктах с помощью адсорбции с флуоресцентным индикатором ¹

Данный стандарт выпущен под постоянным обозначением D 1319; число, непосредственно идущее после этого обозначения, указывает на год первоначального принятия стандарта или, в случае его пересмотра, год последнего пересмотра. Число в круглых скобках указывает год последнего переутверждения. Надстрочный индекс ϵ (эпсилон) указывает редакционные изменения после последнего пересмотра или переутверждения

Данный стандарт одобрен для применения агентствами Министерства обороны США

1. Область применения^{*}

1.1 Данный метод испытаний охватывает определение типов углеводородов в диапазоне концентраций: ароматических – от 5 до 99% по объему, олефинов – от 0,3 до 55 % по объему и насыщенных углеводородов – от 1 до 95 % по объему в нефтяных фракциях, которые отгоняются при температуре ниже 315°C. Данный метод испытаний можно применять к концентрациям, выходящим за приведенные диапазоны, однако сходимость для

¹ Данный метод испытаний находится в ведении Комитета ASTM D02 по нефтепродуктам и смазочным маслам и в непосредственной ответственности Подкомитета D02.04.0C по жидкостной хроматографии.

В IP данный метод находится под юрисдикцией Комитета по стандартизации. Данный метод был утвержден комитетами-спонсорами и принят сотрудничающими обществами в соответствии с установленной процедурой.

Настоящее издание утверждено 1 мая 2010 г. Опубликовано в июне 2010 г. Первоначально утверждено в 1954 г. Последнее предыдущее издание утверждено в 2008 г. как D 1319-08. DOI:10.1520/D1319-10.

***Краткое описание изменений приведено в конце текста данного стандарта**

таких случаев не определена. Пробы, содержащие компоненты темного цвета, которые мешают считыванию хроматографических полос, анализировать нельзя.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 — Для определения олефинов, содержание которых ниже 0,3 % по объему, существуют другие методы, такие как Метод испытаний D 2710.

1.2 Данный метод испытаний предназначен для применения в отношении продуктов, кипящих по всему диапазону. Данные совместных исследований показали, что заявление по сходимости не применимо к нефтяным фракциям, кипящим в узком диапазоне температур вблизи границы 315°C. Такие пробы плохо элюируют, поэтому результаты изменчивы.

1.3 Применимость данного метода испытаний к продуктам, полученным из ископаемых топлив, кроме нефти, таких как уголь, глинистый сланец или битуминозный песок, не определена, и заявление по сходимости к таким продуктам либо можно применить, либо нельзя.

1.4 Данный метод испытаний имеет два заявления по сходимости, проиллюстрированных в таблицах. Первая таблица применима к неэтилированным топливам, которые не включают кислородосодержащие компоненты смешения. Ее можно применять в некоторых случаях к автомобильным бензинам, содержащим свинцовые антидетонаторные смеси. Вторая таблица применима к пробам топлив для автомобилей с искровым зажиганием, включающим кислородосодержащие компоненты смешения (например, МТВЕ, этанол), ароматические в концентрациях 13-40 % по объему, олефины 4-33 % по объему и насыщенные углеводороды 45-68 % по объему.

1.5 Кислородосодержащие компоненты смешения, метанол, этанол, метил-трет-бутиловый эфир (МТВЕ), трет-амилметиловый эфир (ТАМЕ) и этил-трет-бутиловый эфир (ЕТВЕ), не мешают определению типов углеводородов в концентрациях, обычно присутствующих в промышленных смесях. Эти кислородосодержащие компоненты не обнаруживаются, поскольку они элюируют вместе со спиртовым десорбентом. Другие

кислородосодержащие соединения должны проверяться индивидуально. Если анализируют пробы, включающие кислородосодержащие компоненты, вносят поправку в результаты на основе общей выборки.

1.6 ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ – Многими контролирующими органами ртуть была названа опасным веществом, которое может вызвать повреждение центральной нервной системы, почек и печени. Ртуть или ее пары могут быть опасны для здоровья и агрессивны для материалов. Следует проявлять осторожность при обработке ртути и продукции, содержащей ртуть. Подробнее см. Лист данных по безопасности материалов (MSDS) и дополнительную информацию на сайте EPA –<http://www.epa.gov/mercury/faq.htm>. Пользователи должны быть осведомлены, что продажа ртути и/или продукции содержащей ртуть может быть запрещена законом в вашем штате или стране.

1.7 Значения, установленные в единицах системы СИ, считаются стандартными. Никакие другие единицы измерения не включены в данный стандарт.

1.8 *Данный стандарт не претендует на полноту описания всех мер безопасности, если таковые имеются, связанных с его использованием. Вся ответственность за установление соответствующих правил техники безопасности и мер по охране здоровья, а также определение пределов применимости регламентов до начала использования данного стандарта, лежит на пользователе стандарта. В отношении специальных предупреждений по технике безопасности см. раздел 7, 8.1 и 10.5.*

2. Ссылочные документы

2.1 Стандарты ASTM:²

D 86 Метод перегонки нефтепродуктов при атмосферном давлении

² Для поиска стандартов ASTM, на которые даны ссылки, посетите вебсайт ASTM www.astm.org или свяжитесь со Службой заказов ASTM по адресу service@astm.org. В отношении информации о томе Ежегодника стандартов ASTM см. страницу Document Summary на сайте ASTM.

D 1655 Спецификация на авиационные топлива для турбореактивных двигателей

D 2710 Метод определения бромного числа углеводородов нефти методом потенциометрического титрования

D 3663 Метод определения площади поверхности катализатора и носителей катализатора

D 4057 Методика ручного отбора проб нефти и нефтепродуктов

D 4815 Метод определения МТВЕ, ЕТВЕ, ТАМЕ, ДИРЕ, третичного амилового спирта и спиртов $C_1 - C_4$ в бензине с помощью газовой хроматографии

D 5599 Метод определения кислородосодержащих компонентов в бензине методом газовой хроматографии и с помощью пламенных ионизационных детекторов, избирательных к кислороду

E 11 Спецификация на ткань для проволоочной сетки испытательного сита и испытательные сита

2.2 Другие стандарты:

Метод испытания GC/OFID EPA – анализ содержания кислорода и кислородосодержащих соединений³

BS 410-1:2000 – Испытательные сита. Технические требования и испытания. Испытательные сита из металлической проволоочной ткани⁴

3. Терминология

3.1 Определения терминов, специальных для данного стандарта:

3.1.1 *ароматические* – объемный процент моноциклических и полициклических ароматических углеводородов плюс ароматические олефины, некоторые диены, соединения, содержащие серу и азот или

³ Свод федеральных регламентов, часть 80, Раздел 40, 80.46 (g) также опубликованный как Федеральный регистр, том 59, No.32, февраль 16, 1994, 7828 стр. В настоящее время не выпускается.

⁴ Можно приобрести в BSI Британские стандарты, 389 Chiswick High Road, London, W4 4AL, United Kingdom (www.bsi-global.com).

кислородосодержащие соединения с более высокой температурой кипения (за исключением перечисленных в 1.5).

3.1.2 *олефины* – объемный процент алкенов плюс циклоалкены и некоторые диены.

3.1 *насыщенные* – объемный процент алканов плюс циклоалканы.

4. Сущность метода испытаний

4.1 Приблизительно 0,75 мл пробы вводят в специальную стеклянную адсорбционную колонку, наполненную активированным силикагелем. Небольшой слой силикагеля содержит смесь флуоресцентных красителей. Когда вся проба адсорбируется на геле, добавляют спирт, чтобы десорбировать пробу вниз по колонке. Углеводороды разделяются в соответствии с их адсорбционными свойствами на ароматические, олефины и насыщенные. Флуоресцентные красители также разделяются избирательно, с типами углеводородов, и образуют границы ароматических, олефиновых и насыщенных зон, видимых в ультрафиолетовом свете. Процент по объему каждого типа углеводородов рассчитывают из длины каждой зоны в колонке.

5. Значение и применение

5.1 Определение общего объемного процента насыщенных, олефинов и ароматических в нефтяных фракциях важно для характеристики качества фракций как компонентов смешения для бензина и как подпитки для каталитических процессов реформинга. Эта информация также важна для характеристики нефтяных фракций и продуктов каталитического реформинга и термического и каталитического крекинга как компонентов смешения для автомобильных и авиационных топлив. Эта информация также важна как мера качества топлив в соответствии со Спецификацией D 1655.

6. Аппаратура

6.1 *Адсорбционные колонки*, с трубками, имеющими точный диаметр отверстия («истинный диаметр отверстия» в обозначении IP) как показано на рис.1 справа, изготовленными из стекла и состоящими из секции загрузки с капиллярной шейкой, секции разделения и секции анализатора; или из трубок со стандартной стенкой как показано на рис.1 слева. См. табл.1 в отношении допусков на размеры колонки.

6.1.1 Внутренний диаметр секции анализатора для трубки с отверстием точного диаметра должен быть 1,60-1,65 мм. Кроме того, длина примерно 100-мм столбика ртути не должна изменяться более чем на 0,3 мм в любой части секции анализатора. Для герметизации при соединении разных стеклянных секций друг с другом должно применяться конусное соединение вместо соединений с упорным заплечиком. Силикагель поддерживают с помощью кусочка стекловаты, располагаемого между шариком и гнездом сферического соединения 12/2 и закрывающего выход анализатора. Наконечник колонки, присоединенный к гнезду 12/2 должен иметь внутренний диаметр 2 мм. Шарик и гнездо сжимают, чтобы наконечник не соскальзывал со своего места по прямой линии с секцией анализатора во время набивки и последующего применения колонки. Можно использовать имеющиеся в продаже соединители прессуемого типа для соединения нижней части разделительной секции (которая обрезана под прямым углом) с одноразовой 3-мм секцией анализатора, при условии, что внутренняя геометрия в основном соответствует для вышеописанной процедуры и обеспечивает гладкий физический переход из внутренних диаметров двух секций стеклянной колонки. Можно использовать аналогичные имеющиеся в продаже соединители прессуемого типа на кабельном наконечнике 3-мм секции анализатора, имеющей пористую неотсоединяемую опору для удерживания силикагеля.

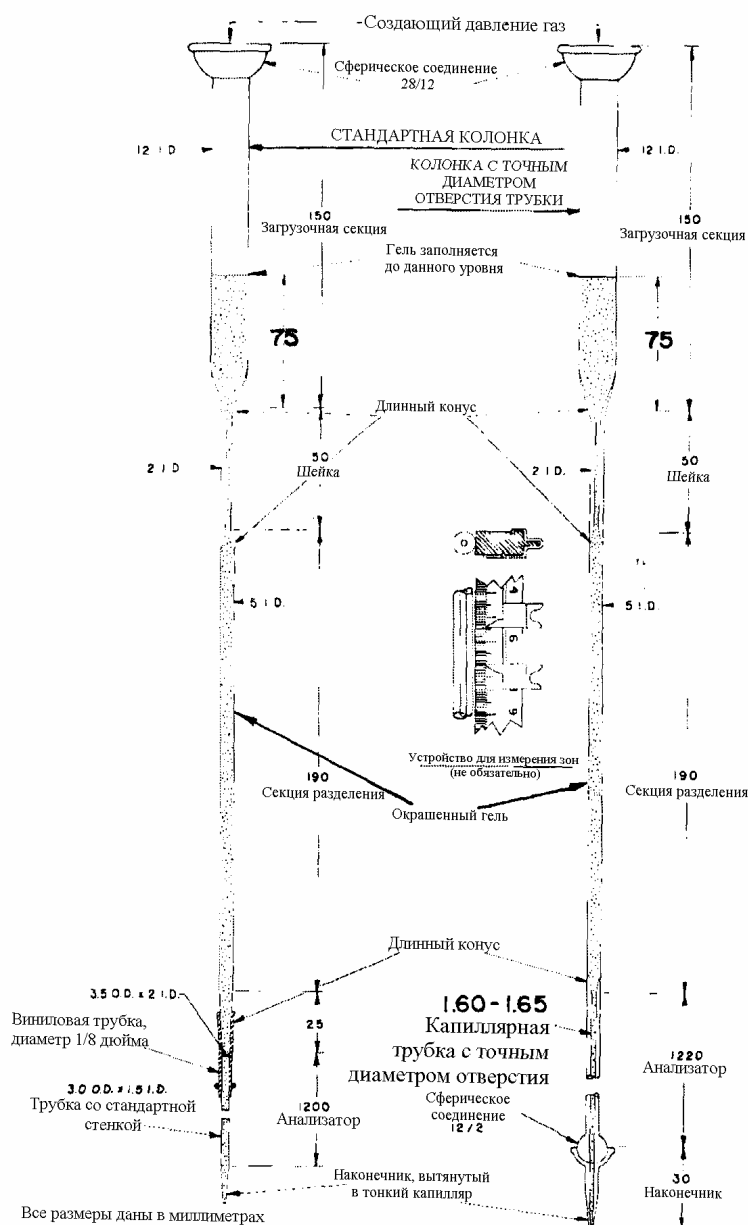


Рис. 1. Адсорбционные колонки с секцией анализатора из трубки со стандартной стенкой (слева) или с точным диаметром отверстия (справа)

6.1.2 Для удобства можно использовать адсорбционные колонки с трубками со стандартными стенками, как показано на рис.1 слева. При использовании трубки со стандартной стенкой для секции анализатора необходимо выбрать трубку с постоянным диаметром отверстия и обеспечить герметичное соединение между секциями разделения и анализатора. Калибровка трубки со стандартной стенкой не практикуется; однако, любые изменения наружного диаметра на 0,5 мм или больше, измеренные обычным

кронциркулем, можно принять как показатель неодинаковости внутреннего диаметра, и такую трубку применять нельзя. Готовят стеклянное оборудование для удерживания геля. Один из способов достижения этого заключается в вытягивании одного конца трубки, выбранной для анализатора, в тонкий капилляр. Соединяют другой конец секции анализатора с секцией разделения с помощью виниловой трубки подходящей длины, убедившись, чтобы обе стеклянные секции находились в плотном контакте. Подходящей считается виниловая трубка длиной 30 ± 5 мм. Чтобы обеспечить герметичность соединения стекла секции анализатора и винила, необходимо нагреть верхний конец секции анализатора, пока он не будет достаточно горячим, чтобы расплавить винил, затем вставить верхний конец секции анализатора в виниловый рукав. Альтернативно герметичность можно получить путем прикрепления виниловой трубки к секции анализатора, плотно обмотав соединение мягкой проволокой. Для соединения нижней части секции колонки, где происходит разделение (обрезанной под прямым углом), с 3-мм секцией анализатора можно использовать имеющиеся в продаже соединители прессуемого типа, при условии, что внутренняя геометрия их, в основном, подходит для выполнения вышеуказанной процедуры и обеспечивает гладкий физический переход между двумя внутренними диаметрами стеклянных секций колонки. Можно использовать аналогичные имеющиеся в продаже соединители прессуемого типа на кабельном наконечнике 3-мм секции анализатора, имеющей пористую неотсоединяемую опору для удерживания силикагеля.

6.2 Устройство для измерения зон – Зоны можно пометить с помощью карандаша для письма по стеклу на расстояниях, отмеченных с помощью измерительной линейки, разместив секцию анализатора в горизонтальном положении. Альтернативно измерительную линейку можно прикрепить к колонке. В этом случае удобно снабдить каждую линейку четырьмя подвижными металлическими указателями-зажимами (рис.1) для обозначения границ зоны и измерения длины каждой зоны.

Таблица 1. Допуски на размеры колонки

Размеры стандартной колонки	
Секция загрузки	Внутренний диаметр = 12 ± 2 мм Уровень набивки геля = примерно 75 мм Общая длина = 150 ± 5 мм
Шейка	Внутренний диаметр = $2 \pm 0,5$ мм Общая длина = 50 ± 5 мм
Секция разделения	Внутренний диаметр = $5 \pm 0,5$ мм Общая длина = 190 ± 5 мм
Длинная конусная секция ниже разделительной	Наружный диаметр наконечника = $3,5 \pm 0,5$ мм Внутренний диаметр наконечника = $2 \pm 0,5$ мм Общая длина = 25 ± 2 мм
Секция анализатора	Внутренний диаметр = $1,5 \pm 0,5$ мм Стандартная стенка Общая длина = 1200 ± 30 мм
Размеры колонки с точным диаметром отверстия трубки	
Секция загрузки	Внутренний диаметр = 12 ± 2 мм Уровень набивки геля = примерно 75 мм Общая длина = 150 ± 5 мм
Шейка	Внутренний диаметр = $2 \pm 0,5$ мм Общая длина = 50 ± 5 мм
Секция разделения	Внутренний диаметр = $5 \pm 0,5$ мм Общая длина = 190 ± 5 мм
Секция анализатора	Внутренний диаметр = $1,60 - 1,65$ мм Общая длина = 1200 ± 30 мм
Наконечник	Общая длина = 30 ± 5 мм

6.3 *Источник ультрафиолетового света*, требуется излучение с длиной волны предпочтительно 365 нм. Удобное приспособление состоит из одного или двух 915 или 1220-мм блоков, установленных вертикально вдоль установки. Регулируют источник, чтобы обеспечить наилучшую флуоресценцию.

6.4 *Электрический вибратор*, для вибрации отдельных колонок или рамки с установленными на ней несколькими колонками.

6.5 *Шприц для подкожных инъекций*, 1 мл, градуированный по 0,01 или 0,02 мл, с иглой длиной 102 мм. Можно использовать иглы №18, 20 или 22.

6.6 *Регулятор(ы)*, обеспечивающие регулировку и поддержание давления

в пределах от 0 до 103 кПа.

7. Реактивы и материалы

7.1 *Силикагель*^{5,6}, изготовленный в соответствии с техническими требованиями, указанными в табл.2. Определяют рН силикагеля следующим образом: калибруют рН-метр с помощью стандартных буферных растворов с рН 4 и рН 7. Помещают 5 г пробы геля в 250-мл химический стакан. Добавляют 100 мл воды и мешалку. Перемешивают жидкую смесь на магнитной мешалке в течение 20 мин и затем определяют рН калиброванным измерительным прибором. Прежде чем использовать, гель сушат в неглубоком сосуде при температуре 175°C в течение 3 ч. Переносят высушенный гель в воздухонепроницаемый контейнер в горячем состоянии и затем защищают гель от атмосферной влаги.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 — Обнаружено, что некоторые партии силикагеля при соответствии всем прочим требованиям технических условий, дают обесцвечивание границы олефинов. Точная причина этого явления неизвестна, но оно влияет на точность и сходимость результатов.

Таблица 2. Технические требования к силикагелю

Площадь поверхности, ^A м ² /г	430 – 530	
рН 5% смеси с водой	5,5 – 7,0	
Потери при прокаливании при 955°C, % по массе	4,5 – 10,0	
Содержание железа в пересчете на Fe ₂ O ₃ , на сухой основе, частей на миллион по массе	50 макс.	
Размер частиц		
Номер сита ^B	мкм	% по массе
на 60	250	0,0 макс.
на 80	180	1,2 макс.
на 100	150	5,0 макс.
после 200	75	15,0 макс.

^A Площадь поверхности силикагеля, определенная по Методу испытания D 3663.

^B Подробные требования к этим ситам приведены в Спецификации E 11 и BS 410-1:2000.

⁵ Если вам знакомы альтернативные поставщики, просим предоставить информацию о них в штаб-квартиру ASTM International. Ваши предложения будут внимательно рассмотрены на заседании ответственного технического комитета¹, на котором вы можете присутствовать.

⁶ Единственным источником поставки силикагеля, известным комитету на данный момент, является W.R. Grace and Co., Davison Chemical Div., Baltimore, MD 21203; указать код 923.

7.2 *Флуоресцентный индикаторный окрашенный гель* – Стандартный окрашенный гель^{5,7}, состоящий из смеси перекристаллизованного Petrol Red AB4 и очищенных порций олефиновых и ароматических красителей, получают с помощью хроматографической адсорбции, следуя определенной единой методике, и помещают на силикагель. Окрашенный гель должен храниться в темном месте в атмосфере азота. При хранении в таких условиях окрашенный гель может сохраняться не менее 5 лет. Рекомендуется, чтобы порции окрашенного геля переносились в соответствии с требованиями в маленькую рабочую пробирку, из которой этот гель берут для анализа.

7.3 *Изоамиловый спирт*, (3-метил-1-бутанол) 99 % (**Предупреждение** – Огнеопасен. Вреден для здоровья.)

7.4 *Изопропиловый спирт*, (2-пропанол), минимум 99 % чистоты. (**Предупреждение** – Огнеопасен. Вреден для здоровья.)

7.5 *Газ для создания давления* – Воздух (или азот), подаваемый в верхнюю часть колонки под давлением, контролируемым в диапазоне от 0 до 103 кПа (**Предупреждение** – Сжатый газ под высоким давлением.).

7.6 *Ацетон*, аналитической чистоты, не содержащий осадок. (**Предупреждение** – Огнеопасен. Вреден для здоровья.)

7.7 *Буферные растворы*, pH 4 и 7.

8. Отбор проб

8.1 Получают представительную выборку в соответствии с методиками отбора проб Методики D 4057. Для проб, соответствующих условиям летучести группы 2 или меньше Метода испытаний D 86, обеспечивают, чтобы проба поддерживалась при температуре $\leq 4^{\circ}\text{C}$ при открывании или переносе пробы. (**Предупреждение** – Огнеопасно. Вредно для здоровья.)

⁷ Единственный источник изготовления стандартного окрашенного геля, известный комитету в настоящее время UOP LLC, а поставку осуществляет Advanced Specialty Gas Equipment Inc, 241 Lackland Drive, Middlesex, New Jersey 08846, по запросу “FIA Standard Dyed Gel”, OUP LLC Product No.80675.

9. Подготовка установки

9.1 Монтируют установку в сборе в темном помещении или в темном месте, чтобы облегчить наблюдение границ зон. Для одновременного выполнения нескольких определений собирают установку, которая включает источник ультрафиолетового света, подставку для поддержания колонок и коллекторную систему подачи газа, соединяемую с желательным числом колонок с помощью сферических соединений.

10. Методика

10.1 Обеспечивают, чтобы силикагель был плотно набит в колонку и загрузочную секцию (до соответствующего уровня), которая включает соответствующее количество окрашенного геля (3-5 мм), добавленного в примерно наполовину заполненную разделительную секцию, прежде чем начать анализ. Специальные рекомендации см. в прим. 3.

ПРИМЕЧАНИЕ 3 — Один из способов подготовки колонки для анализа заключается в свободном подвешивании колонки на слабо закрепленном зажиме, размещенном ниже сферического соединения загрузочной секции, рядом с ним. При вибрации колонки по всей длине добавляют небольшими порциями силикагель через стеклянную воронку в загрузочную секцию, пока разделительная секция наполовину не наполнится. Выключают вибратор и добавляют 3-5-мм слой окрашенного геля. Включают вибратор и подвергают колонку вибрации, добавляя еще силикагеля. Силикагель продолжают добавлять, пока плотно набитый гель не достигнет уровня примерно 75 мм в секции загрузки. Протирают колонку по длине влажной тканью во время вибрации. Это помогает осуществлять набивку колонки, снимая статическое электричество. После того, как заполнение колонки завершено, продолжают вибрацию в течение не менее 4 мин. Одновременно можно приготовить несколько колонок, устанавливая их в рамку или на подставку, к которой подсоединен электрический вибратор.

10.2 Присоединяют наполненную колонку к установке в сборе в темной комнате или в темном месте и, если используется постоянно установленная измерительная линейка, прикрепляют нижний конец колонки к укрепленной

линейке с помощью резиновой ленты.

10.3 Для проб, выполняющих условия летучести группы 2 или меньше Метода испытаний D 86, охлаждают пробу и шприц для подкожных инъекций до температуры ниже 4°C. Набирают $0,75 \pm 0,03$ мл пробы в шприц и вводят пробу примерно на 30 мм ниже поверхности геля в секции загрузки.

10.4 Наполняют секцию загрузки до сферического соединения изопропиловым спиртом. Соединяют колонку с газовым коллектором и прикладывают давление 14 ± 2 кПа в течение $2,5 \pm 0,5$ мин, чтобы продвинуть фронт жидкости вниз в колонку. Увеличивают давление до 34 ± 2 кПа по манометру еще на $2,5 \pm 0,5$ мин и затем регулируют давление до требуемого, чтобы дать время перехода около 1 ч. Обычно давление газа от 28 до 69 кПа по манометру необходимо для проб типа бензина и от 69 до 103 кПа для топлив для турбореактивных двигателей. Требуемое давление зависит от плотности набивки геля и молекулярной массы пробы. Время перехода 1 ч является оптимальным; однако пробы с высокой молекулярной массой могут потребовать более длительного времени.

10.5 После того как красная граница спирт-ароматические продвинется приблизительно на 350 мм в секцию анализатора, берут набор показаний путем быстрой отметки границы каждой зоны углеводородов, наблюдаемой в ультрафиолетовом свете в следующей последовательности. **(Предупреждение** – Воздействие прямого ультрафиолетового излучения может быть вредным, поэтому операторам следует, по возможности избегать этого и особенно беречь глаза. Для нефлуоресцирующей зоны насыщенных углеводородов отмечают фронт загрузки и точку, где желтая флуоресценция впервые достигает максимальной интенсивности; для верхней части второй, олефиновой, зоны отмечают точку, где впервые возникает синяя флуоресценция; наконец, для верхней части третьей, ароматической, зоны отмечают верхний конец начала красноватой или коричневой зоны. Чтобы лучше идентифицировать границы, см. рис.2. С бесцветными дистиллятами граница спирт-ароматические четко

определяется по красному кольцу красителя. Однако примеси в топливах крекинга часто ослабляют это красное кольцо и дают коричневое окрашивание, которое изменяется по длине, но которое должно считаться как часть ароматической зоны, за исключением того, что когда присутствует синяя флуоресценция, коричневое или красноватое кольцо должно рассматриваться как часть следующей различимой зоны ниже него в колонке. Для проб топлива с компонентами кислородосодержащих соединений может появиться еще одна красная полоса в нескольких сантиметрах выше красноватой или коричневой границы спирт-ароматические (см. рис.3), которая не должна учитываться. При пометке зон не следует трогать колонку руками. Если границы отмечают указательными зажимами, измерения записывают.

ПРИМЕЧАНИЕ 4 — Первая максимально интенсивная желтая флуоресценция определяется в центре самой нижней интенсивной желтой флуоресцирующей полосы.

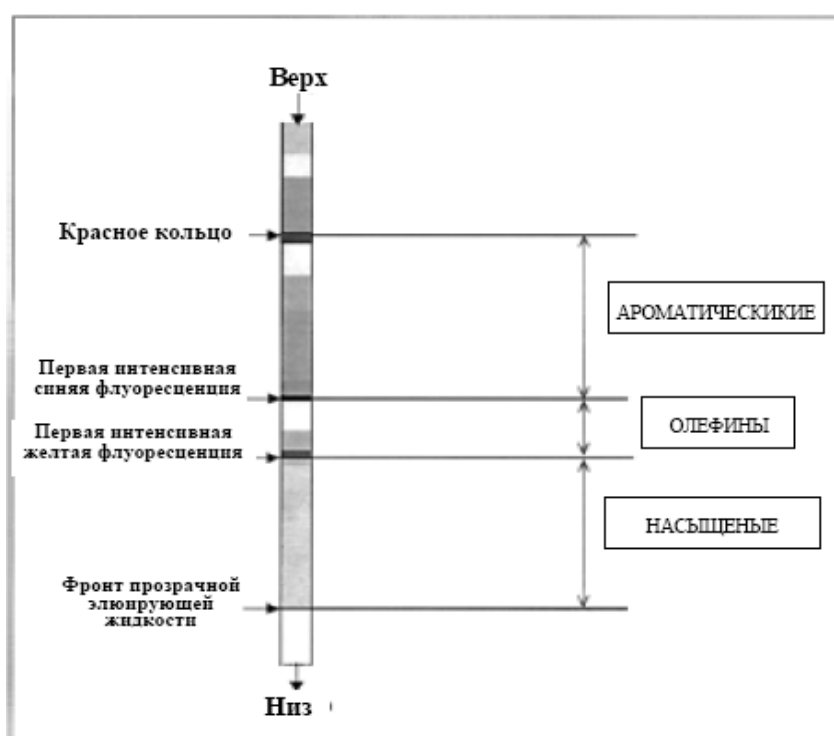


Рис. 2. Иллюстрация для идентификации хроматографических границ

10.6 Когда проба продвинулась не менее чем еще на 50 мм вниз по колонке, снимают второй набор показаний, отмечая зоны в обратном порядке, по сравнению с описанным в 10.5, чтобы свести к минимуму погрешности,

полученные в результате продвижения границ в процессе считывания. Если отметки делают карандашом для стекла, можно использовать два цвета для пометки каждого показания и измеренного расстояния в конце испытания, положив секцию анализатора горизонтально на поверхности стола. Если границы отмечены зажимами, измерения записывают.

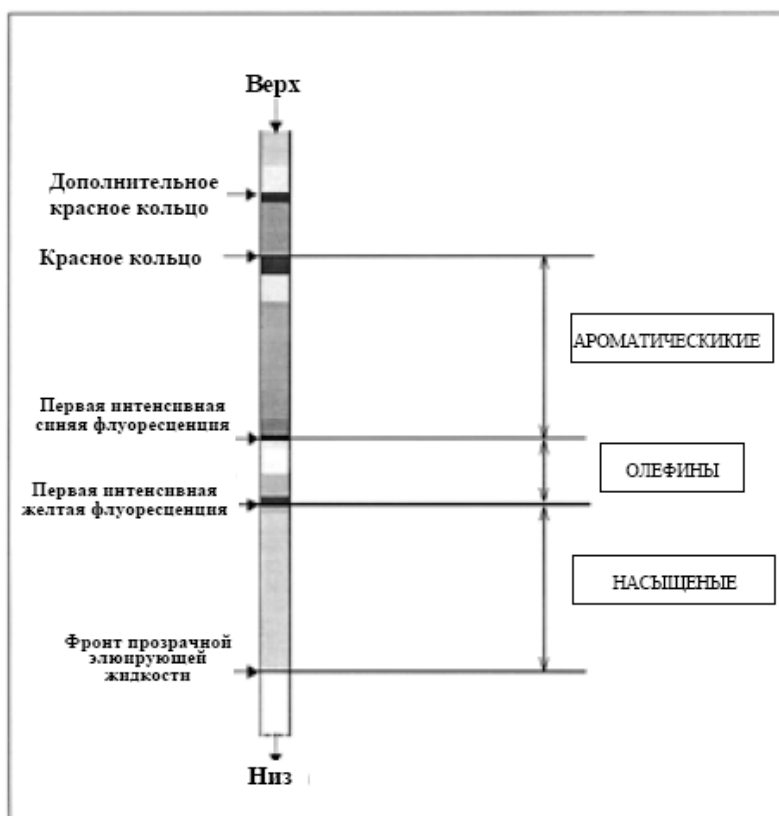


Рис. 3. Иллюстрация для идентификации хроматографических границ проб с кислородосодержащими компонентами топлива

10.7 Ошибочные результаты могут быть вызваны неправильной набивкой геля или неполным элюированием углеводородов спиртом. Для колонок с точным диаметром отверстия трубки неполное элюирование можно обнаружить из общей длины нескольких зон, которая должна равняться не менее 500 мм для удовлетворительного анализа. Для колонок со стандартными стенками этот критерий общей длины неприменим строго, поскольку внутренний диаметр секции анализатора не одинаков для всех колонок.

ПРИМЕЧАНИЕ 5 — Для проб, содержащих значительное количество материала,

кипящего выше 204°C, применение изоамилового спирта вместо изопропилового спирта может улучшить элюирование.

10.8 Сбрасывают давление газа и отсоединяют колонку. Чтобы удалить использованный гель из колонки с точным диаметром отверстия трубки, переворачивают колонку над стоком и глубоко вставляют через широкий конец иглу шприца для подкожных инъекций № 19 с кончиком под углом 45°. С помощью медной трубки наружным диаметром 6 мм с противоположного конца, где присоединяется резиновая трубка, соединяют с водопроводным краном и промывают сильной струей воды. Споласкивают ацетоном без осадка и сушат после его удаления.

11. Расчет

11.1 Для каждого набора наблюдений рассчитывают типы углеводородов с точностью до 0,1 % по объему следующим образом:

$$\text{Ароматические, \% по объему} = (L_a/L) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Олефины, \% по объему} = (L_o/L) \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Насыщенные, \% по объему} = (L_s/L) \times 100 \quad (3)$$

где:

L_a - длина ароматической зоны, мм,

L_o - длина олефиновой зоны, мм,

L_s - длина насыщенной зоны, мм,

L - сумма длин $L_a + L_o + L_s$.

Усредняют соответствующие рассчитанные значения для каждого типа и сообщают как указано в 12.1. Если необходимо, регулируют результат по самому большому компоненту таким образом, чтобы сумма компонентов равнялась 100 %.

11.2 Уравнения 1, 2 и 3 рассчитывают концентрации на основе отсутствия кислородосодержащих соединений и вносят поправку только в те пробы,

которые составлены только из углеводов. Для проб, которые включают кислородосодержащие компоненты смешения (см. 1.5), полученные выше результаты можно скорректировать на основе всей пробы следующим образом:

$$C' = C \times \frac{100 - B}{100} \quad (4)$$

где:

- C' - концентрация углеводорода определенного типа (% по объему) на основе целой пробы,
- C - концентрация углеводорода определенного типа (% по объему) на основе отсутствия кислородосодержащих соединений, и
- B - концентрация всех кислородосодержащих компонентов смеси (% по объему) в пробе, определенная в соответствии с Методами испытаний D 4815 или D 5599 или эквивалентным способом.

Усредняют соответствующие рассчитанные значения для каждого типа (C') и сообщают как указано в 12.2. Если необходимо, регулируют результат по самому большому C' компоненту таким образом, чтобы сумма трех C' компонентов плюс B равнялась 100 %.

12. Протокол испытания

12.1 Для проб, которые составлены только из углеводов (т.е. пробы не содержащие оксигенатов) сообщают усредненное значение для каждого типа углеводов с точностью до 0,1 % по объему как рассчитано в уравнениях 1-3.

12.2 Для проб, которые содержат кислородосодержащие компоненты смешения сообщают усредненное значение для каждого типа углеводов скорректированное на основе всей пробы (C') с точностью до 0,1 % по объему как определено в уравнении 4. Поскольку общее процентное содержание оксигенатов по объему в пробе не измерено или рассчитано Методом

испытаний, а определено Методами испытаний D 4815 и D 5599 или эквивалентным (см. переменную B в уравнении 4), нет необходимости сообщать общую концентрацию оксигенатов в объемных процентах по Методу испытаний D 1319.

13. Сходимость и систематическая погрешность⁸

13.1 Следующие критерии применимы для обоснования приемлемости результатов (95 % вероятность).

Таблица 3. Воспроизводимость и повторяемость для проб, не включающих кислородосодержащие компоненты

	% по объему		
	Уровень	Повторяемость	Воспроизводимость
Ароматические	5	0.7	1.5
	15	1.2	2.5
	25	1.4	3.0
	35	1.5	3.3
	45	1.6	3.5
	50	1.6	3.5
	55	1.6	3.5
	65	1.5	3.3
	75	1.4	3.0
	85	1.2	2.5
	95	0.7	1.5
	99	0.3	0.7
Олефины	1	0.4	1.7
	3	0.7	2.9
	5	0.9	3.7
	10	1.2	5.1
	15	1.5	6.1
	20	1.6	6.8
	25	1.8	7.4
	30	1.9	7.8
	35	2.0	8.2
	40	2.0	8.4
	45	2.0	8.5
	50	2.1	8.6
	55	2.0	8.5
Насыщенные	1	0.3	1.1
	5	0.8	2.4
	15	1.2	4.0
	25	1.5	4.8
	35	1.7	5.3
	45	1.7	5.6
	50	1.7	5.6
	55	1.7	5.6
	65	1.7	5.3
	75	1.5	4.8
	85	1.2	4.0
	95	0.3	2.4

13.1.1 Повторяемость — Расхождение между последовательными

⁸ Подтверждающие данные по сходимости, полученные в ходе кругового испытания проб, содержащих кислородосодержащие компоненты, приведенные в табл.3, хранятся штаб-квартире ASTM International и могут быть получены по запросу исследовательского отчета RR: D02-1361.

результатами испытания, полученными одним и тем же оператором на одном и том же оборудовании при постоянных рабочих условиях на идентичном испытываемом материале, при длительных испытаниях и нормальном и правильном выполнении метода испытаний, превышают значения, приведенные в табл. 3 или табл. 4, только в одном случае из двадцати.

13.1.2 *Воспроизводимость* – Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами испытания, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном испытываемом материале, при длительных испытаниях и нормальном и правильном выполнении метода испытаний, превышают значения, приведенные в табл. 3 или табл. 4, только в одном случае из двадцати.

13.1.3 Табл. 3 должна применяться для обоснования повторяемости и воспроизводимости проб неэтилированного топлива, которые не включают кислородосодержащих компонентов смешения. Она применима в пределах заданных диапазонов концентрации. Табл. 4 должна применяться для обоснования повторяемости и воспроизводимости проб, которые включают кислородосодержащие компоненты. Она применима в пределах заданных диапазонов концентрации.

Таблица 4. Воспроизводимость и повторяемость для проб, включающих кислородосодержащие компоненты

	Диапазон	Повторяемость % по объему	Воспроизводимость
Ароматические	13-40	1,3	3,7
Олефины ^{A,B}	4-33	$0,26X^{0,6}$	$0,82X^{0,6}$
Насыщенные	45-68	1,5	4,2

^AX = % по объему олефинов
^B Некоторые примеры рассчитанного % по объему олефинов из экспоненциальных уравнений, приведенных в табл. 4

Уровень	Повторяемость	Воспроизводимость
4,0	0,6	1,9
10,0	1,0	3,3
20,0	1,6	4,9
30,0	2,0	6,3
33,0	2,1	6,6

13.2 *Систематическая погрешность* – Систематическая погрешность не

может быть определена, поскольку не существует принятых эталонных материалов, пригодных для определения систематической погрешности методики данного метода испытаний.

ПРИМЕЧАНИЕ 6 — Сходимость установленная в табл.4, была определена на топливах для автомобилей с искровым зажиганием, которые содержат кислородосодержащие компоненты смешения, а также не содержащие кислород компоненты. Оба Метода испытаний D 4815 и GC/OFID были использованы для определения содержания кислородосодержащих компонентов в межлабораторном исследовании данных по сходимости, приведенных в табл.4. EPA заменяет свою методику GC/OFID на Метод испытаний D 5599.

14. Ключевые слова

14.1 ароматические; адсорбция с флуоресцентным индикатором (FIA); типы углеводородов; олефины; насыщенные

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ

Подкомитет D02.04.0C определил местоположение выбранных изменений к настоящему стандарту с момента последнего издания (D 1319-08), которые могут повлиять на применение данного стандарта.

(1) Исправлены 11.2 и 12.1.

(2) Добавлен новый 12.2.

ASTM International не занимает никакой позиции относительно действительности каких-либо патентных прав, заявленных в связи с любым пунктом данного стандарта. Хотим решительно уведомить пользователей данного стандарта, что ответственность за проверку правильности любых таких патентных прав и риск нарушения таких прав лежит полностью на них.

Этот стандарт подлежит пересмотру в любое время ответственным техническим комитетом и должен пересматриваться каждые пять лет, а если не пересматривается, то должен быть повторно одобрен или отменен. Ваши предложения по пересмотру данного стандарта или по разработке дополнительных стандартов присылайте в штаб-квартиру ASTM International. Ваши предложения внимательно изучат на заседании соответствующего технического комитета, которое Вы можете посетить. Если Вы чувствуете, что Ваши комментарии не нашли должного понимания, сообщите об этом в Комитет по стандартам по адресу, указанному ниже.

Авторские права на данный стандарт принадлежат ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428. Отдельные копии данного стандарта можно получить по вышеуказанному адресу или по телефону 610-832-9585, факсу 610-832-9555 или по адресу E-mail: service@astm.org или на сайте ASTM: (www.astm.org). Права на фотокопирование стандарта также защищены на сайте ASTM (www.astm.org/COPYRIGHT/).