



## **ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ**

---

**Мұнай оиімдері  
ҚАЙНАУ ШЕГІНІҢ ТАРАЛУЫН АНЫҚТАУ  
Газды хромотография әдісі**

**Нефтепродукты  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛОВ КИПЕНИЯ  
Метод газовой хроматографии**

**КР СТ ИСО 3924-2011**

*ISO 3924:2010(e) Petroleum products – Determination of boiling  
range distribution – Gas chromatography method (IDT)*

**Ресми басылым**

**Қазақстан Республикасы Индустрія және жаңа технологиялар министрлігінің  
Техникалық реттеу және метрология комитеті  
(Мемстандарт)**

**Астана**



## **ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ**

---

**Мұнай өнімдері**  
**ҚАЙНАУ ШЕГІНІЦ ТАРАЛУЫН АНЫҚТАУ**  
**Газды хромотография әдісі**

**КР СТ ИСО 3924-2011**

*ISO 3924:2010(e) Petroleum products – Determination of boiling range distribution – Gas chromatography method (IDT)*

**Ресми басылым**

**Қазақстан Республикасы Индустрія және жаңа технологиялар министрлігінің  
Техникалық реттеу және метрология комитеті  
(Мемстандарт)**

**Астана**

**Алғысөз**

**1 «Мұнай және газ ақпараттық талдау орталығы» Акционерлік қоғамы ӘЗІРЛЕДІ**

№ 58 «Мұнай, газ, олардың өндөлген өнімдері, материалдар, мұнай, мұнайхимия және газ өнеркәсібіне арналған жабдық пен құрылым» стандарттау жөніндегі техникалық комитетті ЕНГІЗДІ

**2 Қазақстан Республикасы Индустрія және жаңа технологиялар министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитетті төрағасының 2011 жылғы 11 қазанды № 535-од бүйрыймен БЕКІТІЛШ ҚОЛДАНЫСҚА ЕҢГІЗІЛДІ**

**3 Осы стандарт ISO 3924:2010 «Petroleum products – Determination of boiling range distribution – Gas chromatography method» (Мұнай өнімдері – Қайнау шегінің таралуын анықтау. Газ хроматографиясының әдісі) халықаралық стандарттымен бірдей, мемлекеттік және орыс тілдеріндегі мәтін ресми болып табылады.**

Халықаралық стандартты ISO/TC 28 «Мұнай өнімдері және майлау материалдары» Техникалық комитеттімен бірлесіп – «Газдың жасалуы және сұйық отын, майлау материалдары және шығу тегі синтетикалық және биологиялық мұнай тектес өнімдері» Стандарттау жөніндегі (ЕКС) Еуропа комитеттінің 19 ISO/TC Техникалық комитеттің әзірледі.

Стандарттың «Нормативтік сілтемелер» бөлігінде және мәтінінде сілтемелік халықаралық стандарттар өзектендірілген.

Мемлекеттік (мемлекетаралық) стандарттардың сілтемелік халықаралық стандарттарға сәйкестігі туралы мәліметтер қосалқы Д.А қосымшасында берілген.

Ағылшын тілінен (en) аударылған.

Сәйкестік дәрежесі – бірдей (IDT)

**4 БІРІНШІ ТЕКСЕРУ МЕРЗІМІ  
ТЕКСЕРУ КЕЗЕҢДІЛІГІ**

2016 жыл

5 жыл

**5 АЛҒАШ РЕТ ЕҢГІЗІЛДІ**

*Осы стандартқа енгізілетін өзгерістер туралы ақпарат «Стандарттау жөніндегі нормативтік құжастар» сілтемесінде, ал өзгерістер мен түзетулер мәтіні - «Мемлекеттік стандарттар» ай сайынғы ақпараттық сілтемелеріне жарияланады. Осы стандарт қайта қаралған (аудыстырылған) немесе жойылған жағдайда тиісті ақпарат «Мемлекеттік стандарттар» ақпараттық сілтемесіне жарияланады*

Осы стандарт Қазақстан Республикасы Индустрія және жаңа технологиялар министрлігі Техникалық реттеу және метрология комитетті рұқсатының ресми басылым ретінде толықтай немесе бөлшектеліп басылып шығарыла, көбейтіле және таратыла алмайды

**Мазмұны**

1 Қолданылу саласы.....	1
2 Нормативтік сілтемелер.....	1
3 Терминдер және анықтамалар .....	2
4 Жалпы ереже.....	2
5 Реагенттер мен материалдар.....	2
6 Қолданылатын жабдық.....	4
7 Сынамалар іріктеу.....	7
8 Аппаратты дайындау .....	7
9 Өлшемдеу (тексеру әдістемесі).....	11
10 Талдауды орындау процедурасы .....	13
11 Есептеулер .....	14
12 Нәтижелерді бейнелеу .....	15
13 Нәтижелер көтөлігі .....	15
14 Сынақ есебі.....	16
A қосымшасы (ақпараттық) ISO 3405 балама деректерін есептеу.....	17
B қосымшасы (ақпараттық) Жедел талдау әдісі .....	19
C қосымшасы (ақпараттық) Циклдік алкандардың қайнау нүктелері.....	21
Библиография.....	25
Д.А қосымшасы (ақпараттық) Мемлекеттік стандарттардың халықаралық стандарттарға (халықаралық құжаттарға) сәйкестігі туралы мәліметтер.....	26



**ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ**

**Мұнай өнімдері  
ҚАЙНАУ ШЕГІНІЦ ТАРАЛУЫН АНЫҚТАУ  
Газды хроматография әдісі**

**Енгізілген күні 2012-07-01**

**1 Қолданылу саласы**

Осы стандарт мұнай өнімдерінің қайнау шегінің таралуын анықтау әдісін белгілейді. Осы стандарт соңғы қайнау нүктесі 538 °C болатын немесе одан төмен атмосфералық қысым кезінде мұнай өнімдеріне және фракцияларға қолданылады. Осы стандарт бензинді және оның құрамдастарын сынауга қолданылмайды. Аталған әдіс 55 °C-тан астам және қоршаған орта температурасы кезінде сынамаларды іріктеу үшін будың жеткілікті төмен қысымымен қайнау ауқымы бар мұнай өнімдерімен шектеледі.

Осы стандарт 10 %-ға дейін биодизелі бар сынамаларға қолданылады.

ЕСКЕРТПЕ Осы стандарттың мақсаты үшін «%» (*m/m*) термині материалдардың салмақтық үлесі үшін қолданылады.

**2 Нормативтік сілтемелер**

Осы стандартты қолдану үшін мынадай сілтемелік нормативтік құжаттар қажет:

ISO 3170:2004\* Petroleum liquids – Manual sampling (Мұнай өнімдері. Сынамаларды іріктеудің қол әдісі);

ISO 3171:1988\* Petroleum liquids – Automatic pipeline sampling (Мұнай өнімдері. Сүйық қеміртектер. Сүйық қемірсутектер. Құбырлардан сынамаларды автоматты іріктеу);

ISO 3405:2000\* Petroleum products – Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure (Мұнай өнімдері. Атмосфералық қысым кезінде фракциялық құрамды анықтау әдісі);

ISO 4259:2006\* Petroleum products – Determination and application of precision data in relation to methods of test (Мұнай өнімдері. Сынақтардың нақты әдістерін анықтау және көрсеткіштерін қолдану).

ЕСКЕРТПЕ Осы стандартты пайдалану кезінде сілтемелік стандарттар мен жіктеуіштердің қолданысын ағындағы жылдагы жай-күй бойынша жыл сайын басылып шығарылатын «Стандарттау жөніндегі нормативтік құжаттар сілтемесі» ақпараттық сілтемесі бойынша және ағындағы жылда жарияланған тиісті ай сайын басылып шығарылатын ақпараттық сілтемелер бойынша тексерген дұрыс. Егер сілтемелік құжат ауыстырылса, (өзгерілсе), онда осы стандартты пайдалану кезінде ауыстырылған (өзгерілген) стандартты басылыққа алу керек. Егер сілтемелік құжат ауыстырусыз жойылса, онда оған сілтеме берілген ереже осы сілтемені қозғамайтын белгіте қолданылады.

\* КР СТ 1.9 сәйкес қолданылады

**Ресми басылым**

### 3 Терминдер мен анықтамалар

Осы стандартта тиісті анықтамаларымен бірге мынадай терминдер қолданылады:

**3.1 Қайнаудың бастапқы нұктесі (КБН) (initial boiling point (IBP))**: Ұстап түрған уақытқа сәйкес келетін температура, ол кезде шын нұктесіндегі сынама саны сынамадагы анықталатын компонент көлемінен 0,5 % тең.

**3.2 Қайнаудың соңғы нұктесі (КСН) (final boiling point (FBP))**: Ұстап түрған уақытқа сәйкес келетін температура, ол кезде шын нұктесіндегі сынама саны сынамадагы анықталатын компонент көлемінен 99,5 % тең.

**3.3 Ағын жылдамдығы (slice rate)**: Талдау жүргізу кезінде хроматографиялық детектордың кейінгі (ұқсас) көрсеткіштерінде біріккен қабаттардың бір бірлігі уақытында пайда болатын сан.

ЕСКЕРТПЕ Қабаттар саны Гц-да көрсетіледі (мысалы, қабаттар саны секундына).

### 4 Жалпы ереже

Көміртекті өсу дәрежесі бойынша олардың қайнау нұктесін бөліп тұратын бағанаға сынама енгізіледі. Бағана температуры өндіру жылдамдығы кезінде өседі және талдау аралығында хроматограмма алаңына жазылады. Қайнау температуры бірдей сынама жағдайында алынған сынама қайнауының күтілетін диапазонын жабатын көміртектің белгілі қоспасы үшін кисық бөліктен уақыт осіне қатысты белгіленеді. Бұл мәліметтен қайнау шегінің таралуы есептелінеді.

А қосымшасында осы стандарт бойынша анықталатын газ хроматографиясы көмегімен қайнау шегінің таралуын талдау негізінде физикалық дистилляцияны есептеу үшін корреляционды үлгі берілген.

В қосымшасында балама, өте тез талдаулар сипатталады.

### 5 Реагенттер мен материалдар

**5.1 Бағаналардың стационарлық фазасы**, полярлы емес, онда абсорбент қайнаудың шынды нұктелерінде алынғып тасталуы тиіс.

ЕСКЕРТПЕ Мына материалдар сұйық фазаларда ойдағыдай қолданылды:

a) салтамалы бағаналар үшін:

- UC-W98 силиконды толтырылмаған резенке;
- GE-SE-30 силиконды толтырылмаған резенке;
- OV-1 силиконды толтырылмаған резенке;
- OV-101 силиконды толтырылмаған резенке.

b) капиллярлы бағаналар үшін:

- полидиметилсиликсан.

**5.2 Қызуға төзімді кірпіштен немесе хроматографиялық диатомитті жерден жасалған салтамалы бағаналарға арналған қатты негіз**

Негізге арналған жүктеме мен бөлшектер өлшемі талдау жүргізу уақытына және оңтайлы рұқсат беруге мүмкіндік беру тиіс.

ЕСКЕРТПЕ Негізге барынша жарамды жүктеме 3 %-дан 10 %-га дейінгі жүктеме болып табылады.

**5.3 Газ-тасымалдаушы жылу өткізу детекторларында пайдалану үшін гелий және сұтқыті қамтуы тиіс. Эйтпесе жалынды иондау детекторларында пайдалану үшін азот, гелий немесе аргон қамтылуы тиіс.**

**5.4 C<sub>5</sub> - ten C<sub>44</sub> - дейінгі диапазондағы көмірсутектердің дәл өлшемен қоспаларынан тұратын және құқырт көміртегіндегі ерітілген (5.6) беліктеу қоспасы.**

*n*-алкандарының келесі қоспасы мынадай сынамалардың көбіне сәйкес келеді деп мойындалған: C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub>, C<sub>20</sub>, C<sub>24</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>32</sub>, C<sub>36</sub>, C<sub>40</sub>, C<sub>44</sub>. Бұл қоспада қайнау нүктесі компоненттерінің кемінде бірінде сынаманы қайнату басындағы температурадан тәмен болуы тиіс және қайнау нүктесі компоненттерінің кемінде бірінен сынаманы қайнату соңындағы температурадан жоғары болуы тиіс. Алкандардың қайнау нүктесі 1-кестеде көрсетілген.

**1-кесте – Қалыпты алкандардың қайнау нүктелері**

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

C<sub>11</sub>

ЕСКЕРТПЕ Сантамалы бағаналардың соңғы концентрациясы құқыртті көміртек қоспасының көлемінде 10 бөлшектен құқыртті көміртек көлемінде 100 бөлшекке дейін, ал капиллярылы бағаналар үшін шамамен құқыртті көміртек қоспасының көлемінде 1 бөлшектен құқыртті көміртек көлемінде 100 бөлшекке дейін болуы ұсынылады.

Егер тестілік сынамада хроматограф көмегімен сәйкестендіруге мүмкін *n*-алкандарының айтарлықтай саны болса, онда мұнданы *n*-алкандар градиуirlі кисық қайнатудың ішкі (шынды емес) нүктесі ретінде пайдаланылуы мүмкін. Шындық

## **ҚР СТ ИСО 3924-2011**

мағыналарды сәйкестендіруді растау үшін градуинді қоспаны қосу ұсынылады. Шыңдық мәндер идентификациясын растау үшін өлшемдеу қоспасын қолдану ұсынылады.

5.4 сәйкес бағанашыққа берілген саны бойынша емес пропан және бутан қосуға болады. Бұны газды мөлшерлеуге арналған шприц арқылы өлшемдеу қоспасы болатын, жарғақпен мөр басылған шыны ыдысқа газтәрізді көмірсутек көпіршіктерінің шамалы мөлшерін енгізу арқылы жапсауға болады.

5.1 көрсетілген орталарды қоспағанда, қозғалмайтын органды (фаза) пайдаланған кезде сондай-ақ бағанашықтан қоспа қайнау нүктелерінің тәртібіне сәйкес бөлінуі үшін, 0-ксилол, п-бутилбензол, 1,3,5-үш-изопропилбензол, п-декілбензол және п-тетрадецилбензол сияқты алкилбензолдың шамалы мөлшерінің қайнау нүктесінде ұсталу уақытын тексеру қажет (С қосымшасын қараңыз).

**5.5 ASTM № 1 газойл эталоны болуға тиіс бастанқы эталондық материал.**

**5.6 Күкіртсүтек, реактив класы.**

## **6 Колданылатын жабдық**

### **6.1 Хроматограф**

Мынадай пайдалану сипаттамалары болатын кез келген газ хроматографы колданылуы мүмкін.

**6.1.1 Детекторлық құрылғы (детектор), жалынды-иондағыш немесе жылу еткізгіштігі бойынша.**

Детектордың осы стандартқа сәйкес және 8.3 көрсетілген сияқты рұқсат беру кем болмайтын толық межеліктің 10%-ынан кем болмайтын шыңдық мәні болатын 1,0% (*m/m*) көлеміндегі додеканың массалық үлесін анықтау үшін жеткілікті сезгіштік болуға тиіс. Детектордың орнықты жұмысы жоғарыда берілген сезгіштік жағдайлары кезінде және сағатына 1%-ға қарағанда артық болмайтын бастанқы сыйықтан ауытқытын кезде жетуге тиіс. Детектор бағанашықтың максималды температурасы кезінде үздіксіз жұмыс істейтін күйде болуға тиіс. Детектор бағанашықпен детектор және бағанашық арасында «салқын» нүктелерді пайда болдырмайтындей болып жалғануға тиіс.

Ескертпе Бағанашықтың колданылатын максималды температурасына қарағанда жоғары температура кезінде жылу еткізгіштік бергішін пайдалану ұсынылмайды. Барынша жоғары температура кезінде пайдалану детектордың пайдаланылу мерзімін қысқартады және шудың артуына және көрсеткіштердің елеулі ауытқуларына ықпал етеді.

**6.1.2 Берілетін температура ауқымында абсорбенттен сынаманы шығарып тастау операциялары және бастанқы қайнау нүктелері үшін 1 минуттан кем етпей ұстau уақытын белгілеу операцияларын бағдарламалауға жарамды бағанашық температурасын бағдарламалары құрылғысы.**

Бағдарламалау жылдамдығы өлшемдеу қоспасындағы құрауыштардың әрқайсысы үшін 6 секундқа тен ұстau уақытын қайталау үшін өндірімді болуға тиіс бағдарламалау жылдамдығы (5.4 қараңыз).

Егер қайнау температурасы 93°C-тан аз болса, онда бағанашықтың бастанқы температурасы бөлме температурасынан төмен болуға тиіс. Дегенмен, қозғалмайтын фазалардың сұйық күйін қамтамасыз ету үшін бағанашықтың төмен температурасын артық қолдануға жол бермеу қажет. Бағанашықтың бастанқы температурасы осы стандарттың

талаптарына сәйкес өлшемдеу қысығының қол жеткізу үшін соңшалықты төмен болуға тиіс.

**6.1.3 Сынаманы бұрку жүйесі бағанашықтың максималды қолжетімді температурасына балама температура кезінде жұмыстық күйде болуға тиіс немесе максималды талап етілетін температурадан аспайтын сынаманы енгізу кезіндегі температуралы қоса алғанда, барлық бағанашықта бұрку операциясын қамтамасыз етуге тиіс.**

Сынаманы бұрку жүйесі хроматографиялық бағанашықпен бұрку жүйесі және бағанашықтың өзінің арасында «салқын» нүктелер түзбей қосылуға тиіс.

## 6.2 Хроматографиялық бағанашық

Егер сынақ кезінде бөліну 1-кестеде берілген қайнау нүктелерінде жүретін болса, кез келген бағанашықтар қолданылуы мүмкін және бағанашықтың рұқсат ету қабілеті  $R$  минимум 3 сияқты теңеледі. Бағанашықты әдеттегі пайдалану жағдайлары 2 және 3 кестелерде берілген.

**2-кесте – Саптама бағанашығына арналған стандарттық пайдалану жағдайлары**

Саптама бағанашық саптамасы	Саптама бағанашыққа арналған мәндер	
	1	2
Бағанашықтың ұзындығы, м	0,7	0,5
Бағанашықтың сыртқы диаметрі, мм	3,2	0,5
Қозғалмайтын фаза	OV-101	UC-W98
Пайыздық қозғалмайтын фаза	5	10
Негізгі материал	G <sup>a</sup>	P <sup>b</sup>
Тесік өлшемі, мкм	80/100	80/100
Бағанашықтың бастапқы температурасы, °C	-40	-30
Бағанашықтың соңғы температурасы, °C	350	360
Бағдарламалаштыру жылдамдығы, °C/мин	10	10
Газ-тасымалдағыш	Гелий	Азот
Газ-тасымалдағыштың ағыны, мин/мм	30	25
Детектор	FID	FID
Детектор температурасы, °C	370	360

**2-кесте (жалғасы)**

Саптама бағанашық саптамасы	Саптама бағанашыққа арналған мәндер	
	1	2
Сынаманы енгізуге арналған тесіктің температурасы, °C	370	350
Сынама өлшемі, мкл	0,5	1

<sup>a</sup> Хромосорб® G (AW-DMS)  
<sup>b</sup> Хромосорб® P (AW)<sup>1)</sup>

**6.3 Тіркегіш/график салғыш**

Осы құрылғы хроматограмма графигін салу үшін қолданылды. Салу бағанашық-түтіктің 120 мм минималды ені болатын және 2 секундтан көп болмайтын уақыт кідірісімен 0 мВ бастап 1 мВ дейін деректерді жазып алатын потенциометрді қолданып жүргізуі мүмкін. Балама ретінде потенциометрлік жазғыш құрылғыға қарағанда, сапасы жақсы және осындай графикалық бейнелеуді көрсетуге жарамды компьютер немесе басқа құрылғы қолданылуы мүмкін.

**6.4 Біріктіргіш/компьютер**

Бұл аппаратура хроматограммада жиынтық ауданды анықтау үшін қолданылады. Бұл үшін компьютерде немесе электронды біріктіргіште хроматографиялық деректер пайдаланылады. Біріктіргіш/компьютердің ұсталу уақытын және аласталған шындар аудандын өлшеуге арналған стандарттық хроматографиялық программалық қамтамасыз етуі болуға тиіс. Осы құрылғыға қосымша хроматограммадағы уақыт үзінділеріне қатысы бойынша аудандар бойынша детектордың ықпалдастық сигналын үнемі қалыптастыруға тиіс. Толық талдау үшін жиналған осы аудандардың үздіксіз бөліктепі одан әрі өңдеу үшін сакталуға тиіс. Біріктіргіш/компьютердің электронды ауқымы детектор/электриметрдің желелік ауқымы шектерінде болуға тиіс. Жүйе сынаманы зерттеу ауданының тиісті участекесінен бос жүріс ауданының бөлігін шегеріп тасауға жарамды болуға тиіс. Осы аудан базалық сыйыктың кез келген ығыстыруларын тузету үшін сынамалардың кезекті талдаулары кезінде детектор сигналынан автоматты түрде шегеріліп тастана алады. Біріктірілген кейбір жүйелер сондай-ақ бос талдауларды сактауға және сынамалардың кезекті талдауларынан автоматтартын шығарып таставуы мүмкін.

**6.5 Ағын/қысым реттегіші**

6.5.1 Саптама бағанашықты пайдаланған кезде хроматограф жұмыстық температуралың  $\pm 1\%$  деңгейінде газ-тасымалдағыштың тұрақты шамасын ұстап түрга жарамды үздіксіз ағын реттегішімен жабдықталуға тиіс.

6.5.2 Кең тесікті қылтутік бағанашықты пайдаланған кезде хроматографта газ-тасымалдағыш ағынын реттегіш немесе енгізу тесігінде пайдаланылатын қысым реттегіші болуға тиіс.

## 6.6 Шағын шприц

Аталған құрылғы сынаманы хроматографқа енгізу үшін қолданылады.

Сынаманы енгізу қолмен сиякты автоматты түрде де жүргізіледі. Сынаманы автоматты түрде енгізу ол барынша дәл ұстап түру уақытын беретіндіктен, барынша басым болып табылады.

## 7 Сынамалар іріктеу

Сынамалар ISO 3170 немесе ISO 3171 сәйкес процедураларды қолданып іріктеледі.

## 8 Аппаратты дайындау

### 8.1 Бағанашықты дайындау

#### 8.1.1 Жалпы ережелер

6.2 талаптарын қанағаттандыратын бағанашық жасаудың кез келген әдістемесі қолданыла алады. Бағанашық табанында базалық сзықтан ығыстыруды азайту мақсатында, бағанашықты максималды жұмыстық температураға дейін жеткізу қажет (төменгі қабатта).

#### 8.1.2 Салтама бағанашықтар

Сұйық фазанын 10% бастапқы жүктемесі болатын бағанашықтар үшін жарамды болып танылған шартты жай-күйіне дейін бағанашықты жеткізуге жол берілетін әдістеме. Әдістеме бағанашықта 12 сағаттан бастап 16 сағатқа дейін максималды температуралы 10°C/мин дайындаудағының үрлеуді қамтиды.

#### 8.1.3 Қылтүтік бағанашықтар

Қылтүтік бағанашықтар мынағай процедуралар қолданылып, шықтану күйіне дейін жеткізілуі мүмкін:

a) Бағанашықты өндірушінің нұсқаулықтарына сәйкес орнату және бағанашық пен детектордың газ ағынын баптау қажет. Жүйенің саңылаусыздығына көз жеткізу керек.

b) Қоршаған орта температурасында 30 минут бойы газ-тасымалдағышпен үрлеу керек. Содан соң түпкілікті пайдалану температурасына қол жеткізу және оны 30 минут бойы сақтау үшін, температуралың өзгеру жылдамдығын температуралың 5°C/мин бастап 10°C/мин дейін арттыру қажет.

c) Орнықты базалық сзықты алғанша, хроматографтың температуралық бағдарламасын бірнеше рет іске қосу керек (шығыс қисық).

Ескертпе Кеңтеген өндірушілер көлденең және химиялық байланысқан фазалары бар қылтүтік бағанашықтарды ұсынады және аталған фазалар әдетте алдын ала шықтану күйіне жеткізілген. Мұндай бағанашықтардың салтама бағанашықтарға қарағанда, кемуі біршама аз болады.

## 8.2 Хроматограф

Хроматограф пайдалануға өндірушінің нұсқаулықтарына сәйкес енгізіледі. Стандарттық пайдалану шарттары 2 және 3 кестелерде берілген.

Жалынды иондау детекторын пайдаланған кезде олар детектордың сезімталдық сипаттамаларын өзгертетіндіктен, жаңып кеткен силикондар отығатын кезде детекторда тузиғетін түнбаларды жүйелі жою қажет.

Ескертпе Бұл В қосымшасында сипатталғандай, бақылау-өлшеу аспаптары арқылы жасалатын баптаусыз талдау уақытының қысқартылуы ықтимал.

**3-кесте – Қылтүтік бағанашықтарға арналған стандарттық пайдалану шарттары**

Қылтүтік бағанашық сипаттамасы	Қылтүтік бағанашыққа арналған мәндер		
	3	4	5
Бағанашық ұзындығы, м	7,5	5	10
Бағанашықтың ішкі диаметрі, мм	0,53	0,53	0,53
Қозғалмайтын фаза	DB-1	HP-1	HP-1
Қозғалмайтын фазаның қалындығы, мкм	1,5	0,88	2,65
Газ-тасымалдағыш	Азот	Гелий	Гелий
Газ-тасымалдағыштың шығыны, мин/мм	30	12	20
Бағанашықтың бастапқы температурасы, °C	40	35	40
Бағанашықтың соңғы температурасы, °C	340	350	350
Бағдарламалау жылдамдығы, °C/мин	10	10	15
Детектор	FID	FID	FID
Детектордың температурасы, °C	350	380	350
Инжектордың температурасы, °C	340	Төмен температуралы бағанашық үстінің типі	Бу түзу температурасымен бағдарланатын тип
Сынама саны, мкл	0,5	1	0,2
Сынама концентрациясы, % (м/м)	25	10	Қоспаларсыз

### 8.3 Бағанашықтың рұқсат ету қабілеті

Сынамалар үшін қолданылған жағдайларда өлшемдеу қоспасына талдау өткізу қажет. 1-суретте бейнеленген процедураны пайдалана отырып,  $t_1$ ,  $t_2$  максималды мәндері кезінде және  $y_1$ ,  $y_2$  ені кезінде және бұл (1) формуласында көрсетілгендей, шындық мәндер биіктігінің жартысы кезінде  $C_{16}$  бастап  $C_{18}$  дейінгі алкандардың шындық мәндері арасындағы уақыт негізінде рұқсат ету қабілетін R есептеу қажет:

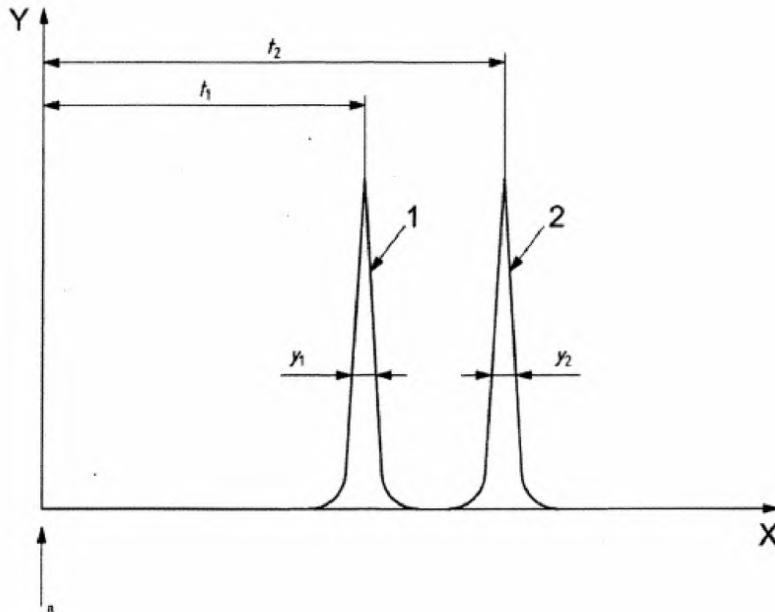
$$R = \frac{2 \cdot (t_2 - t_1)}{1,699 \cdot (y_1 + y_2)}, \quad (1)$$

мұндағы  $t_1$  – максималды шындық мән  $C_{16}$  үшін секундпен өрнектелетін ұстап түру уақыты;

$t_2$  – максималды шындық мән  $C_{18}$  үшін секундпен өрнектелетін ұстап түру уақыты;  $y_1$  – бұл шындық мәннің  $C_{16}$  биіктігінің жартысы кезінде секундпен өрнектелген ені;

$y_2$  – бұл шындық мәннің  $C_{18}$  биіктігінің жартысы кезінде секундпен өрнектелген ені.

(1) формула негізінде алғынган рұқсат ету қабілеті,  $R$ , кем дегендесе, 3-ке тең болуға тиіс.



мұндағы  $X$  – секундпен өрнектелген уақыт;

$Y$  – тіркеу құрылғысының сезгіштігі;

1 – гексадекан;

2 – октадекан;

$a$  – сынаманы енгізу.

**1-сурет – Бағанашықтың рұқсат ету қабілеті**

#### 8.4 Детектордың сезгіштігін тексеру

Бұл әдіс детектордың мұнай көмірсүттеріне жауабының жекелеген құрауыштарына тұра пропорционал екенін болжайды. Осы жағдайда жүйеде немесе операциялық параметрлерде өзгерістер пайда болатын кезде әр жолы және жүйені пайдалануға қосқан кезде тексеру қажет. Сынамалар үшін қолданылған шарттарды қолданып өлшемдеу қоспасына таңдау жүргізу және (2) формуласын қолдана отырып, деканға қатысты әрбір алкан үшін сезгіштік коэффициентін  $F$  есептеу қажет:

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

мұндағы  $m_n$  - қоспадағы алканның массасы;

$A_n$  - алкан шынының ауданы;

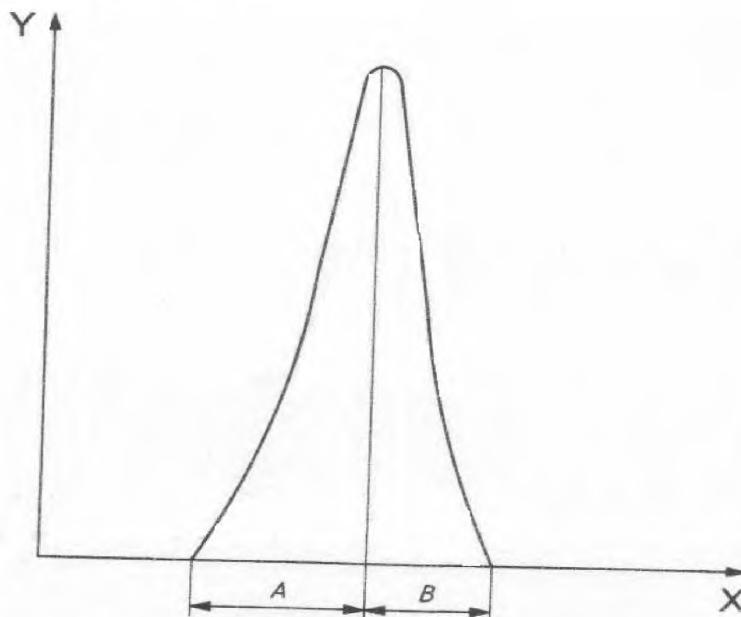
$m_{10}$  – қоспадағы деканның массасы;

$A_{10}$  – декан шынының ауданы.

Әрбір алканның салыстырмалы сезгіштік коэффициенті  $F_n \pm 0,1$  қарағанда, 1,0 ауытқымауга тиіс.

## 8.5 Шың ассиметриясы

Бұл 2-суретте көрсетілгендей, өлшемдеу қоспасында шыңдағы (A/B арақатынасы) ассиметрияны анықтау қажет.



мұндағы X - уақыт;

Y – жазғыш құрылғының сезгіштігі;

A - шыңдық нүктесінде биіктігінің 5%-ы кезіндегі шынының алдынғы бөлігінің ені;

B - шыңдық нүктесінде биіктігінің 5%-ы кезіндегі шынының артық бөлігінің ені.

## 2-сурет – Шыңның ассиметриясы

Шыңның ассиметриясы 0,5 бастап 2,0 дейінгі ауқымда болуға тиіс. Егер шыңдық мәндер ассиметриясы аталған ауқым шегінен тыс болса, қажет болған кезде шыңдық мәндердің бүрмалануын болдырмау үшін, сұйытылған сынамалардың аздаған санын пайдалана отырып, өлшемдеу қоспасына талдау жүргізу керек.

Ескертпе Ассиметрия жиі бағанашықтағы сынаманы асқын жүктеу көрсеткіші болып табылады, соның нәтижесінде шыңның жоғарғы нүктесінде асқын жүктелмеген шындарға қатысы бойынша ығысу туындаиды. Бағанашықты асқын жүктеу жағдайларында қандай нүктесін анықтаудағы қателік нәтижесі сияқты, ұстап түру уақыттының бүрмалануы ықтимал. Сұйық фаза бағанашықтың жүктелуі сынаманың рұқсат етілген өлшеміне тікелей әсері болады.

## 9 Өлшемдеу (тексеру әдістемесі)

### 9.1 Талдаудың тізбектілік хаттамасы

9.1.1 Максималды өндірімділікке қол жеткізу үшін талдау жүргізу тәртібін анықтау және оны басшылықта алу қажет. Тәртіп пештің бастапқы температурага дейін салқындауын, тепе-тендік орнатылу, сынаманы енгізу және жүйені іске қосу уақытын, талдауды және түшкілікті температуранды ұстап түру уақытын қамтуға тиіс.

9.1.2 Хроматографтың пайдалану талаптарына сәйкестігін тексерген соң, бағанашық температурасын максималдыға дейін бағдарламалау және оны белгілі бір уақыт ішінде ұстап түру қажет. Содан соң талдаудың тізбектілік хаттамасына сүйене отырып, бағанашықты бастапқы старттық температурага дейін салқындау керек.

9.1.3 Бағанашықты салқындау және тепе-тендікті белгілеу уақытында деректерді қабылдау үшін біріктіріш/компьютер жүйесін дайындау қажет. Ұстап түру кезінде немесе детектордың сезгіштігін өлшемдеу кезінде шындық мәндерді байқау режимін пайдалану керек. Сынамаларды анықтау және базалықтың сызықтың орнын толтыру үшін кеңістіктік біріктіру кесігінің режимін пайдалану керек. Аталған әдіс бойынша кесудің ұсынылатын жылдамдығы 1 Гц (минутына 1 кесу) құрайды.

9.1.4 Белгіленген уақытта хроматографқа өлшемдеу қоспасын немесе сынаманы енгізу қажет, не енгізуі жасамау керек (бос базалық сызық). Енгізу уақытында хроматографтың уақытша циклін және біріктіріш/компьютермен деректерді қабылдау режимін іске қосу керек. Одан арғы барлық талдаулар, бос сынамалар және өлшемдеулер үшін талдау тізбектілігінің аталған тәртібін сактау қажет.

### 9.2 Базалық сызықты конфлюэнтті талдау

Базалық сызықты конфлюэнтті (бос) талдауды аспапқа сынамалар енгізу жүргізілмеген күндерді қоспағанда, сынамаларды іріктеу техникасын пайдалана отырып, күніне бір реттен кем етпей өткізу қажет.

ЕСКЕРТПЕ Бос талдау бағанашықтың максималды температурасына жақындаған кезде хроматографиялық базалық сызықтың үзару себебі бойынша қажет. Базалық сызықтың орнықтылығына эсер етеді: бағанашықтың ағыу, жарғақтың ағып кетуі, детектор температурасын бакылау, газ-гасымдағыштың және газ-детектордың орнықтылығы, кемулер, бақылау-өлшеу аспаптарының ауыткулары.

Сынаманы талдау нәтижелерінен бос талдау нәтижелерін шегеріп тастаңыз және сынамалардың қабаты болатын барлық деректерді хроматограммалардан алпы тастаңыз.

ЕСКЕРТПЕ Бос талдау бағанашықтың максималды температурасын байланысты, хроматографтың базалық сызығын көтерудін әдтегегі жағдайы уақытында қажет. Базалық сызықтың орнықтылығына мынадай факторлар әсер етеді: диафрагманың қалқы, детектор температурасын бакылау, детектордағы газ ағындарының өзгермейтіндігі, газ-тасымалдағыш-газ детекторы ағынының өзгермейтіндігі, аспап көрсеткіштерінің кемуі және ығуы.

Базалық сызықтың орнықтылық көрсеткіштерін тіркеу үшін, бос талдауларды көзендік өткізу қажет.

### 9.3 Қайнау нұктелерін өлшемдеу қисығымен ұстап түру уақытын салыстыру

9.3.1 Қайнау нұктелерін өлшемдеу қисығымен ұстап түру уақытын талдау, кем дегенде, сынақ өткізген кезде әр жолы жүргізілуге тиіс. Талдаудың тізбектілік хаттамасына сәйкес, хроматографқа өлшемдеу қоспасының тиісті мөлшерін (0,2 мкл бастап 2,0 мкл дейін) енгізу қажет.

9.3.2 Қоспа құрауыштарының әрқайсысы үшін қайнау нұктелерінің әдеттегі температурасының және ұстап тұру уақытының жазбалары арқылы өлшемдеу қоспасын талдау нәтижелері негізінде өлшемдеу межелігімен бірге кестені дайындау қажет. Алкандар температурасының қайнау нұктелері 1-кестеде көрсетілген.

9.3.3 Диаграммама аталған құрауыш үшін қайнау нұктесінің тиісті температурасымен салыстыруда ербір шындық мәнді ұстап тұру уақытын салу қажет. Өлшемдеу қисығы 3-суретте көрсетілген.

9.3.4 Өлшемдеу қисығы тіреулері нұктелерінің сынаманың қайнау нұктелерінің жоғары және төменгі температурасында ауқымды қамтитынына көз жеткізу керек. Шындығында, ұстап тұру уақытының өлшемдеу қисығы сынаманың қайнау нұктелерінің қисық температурасына қатысты сыйықтық болуға тиіс, бірақ хроматографты қисық толық жойылатында етіп пайдалану орынсыз болып табылады.

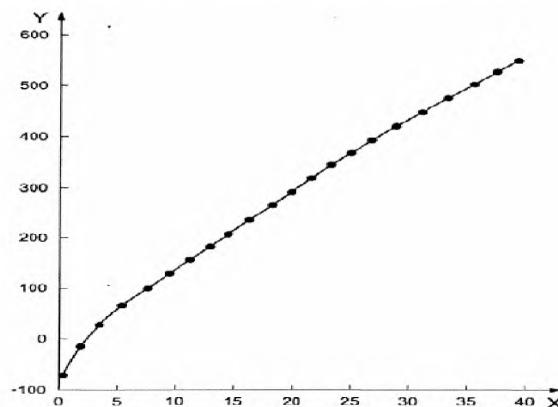
Ескертпе Сыйықтықтан көп ауытқу ықтималдығы бағанашықта абсорбенттен тез алынған тасталатыннаға қатысты төменгі қайнау нұктелері болатын алкандармен байланысты және қайнау нұктелерінің температураларында көп айырмашылық болады. Сынаманың қайнау температурасының басталтуы төмен болған сайын, бастапқы талдау нұктесі соңшалықты төмен.

#### 9.4 Стандарттық сынаманы талдау

9.4.1 Стандарттық сынама (5.5) хроматографиялық верификациация және есептеу процесстері үшін қолданылады.

Стандарттық сынама ретінде ол мынадай өлшемдерге сәйкес келетін жағдайларда, қайталама эталондық материал пайдаланылуы мүмкін:

- а) қайталама эталондық материалдың негізгі қасиеттері мен қайнау ауқымы талданатын сынаманың негізгі қасиеттері мен ауқымына ұқсас;
- б) қайталама эталондық материалдың қайнау нұктелерінің бөліну мәндері ретінде қайталама эталондық материал (5.5) нормага жететін кезде, қайталама эталондық материалды талдаудың орташа мәндерін алу қажет.



X – ұстап тұру уақыты, мин.;  
Y – қайнау нұктесі, °C

#### 3-сурет – Типтік өлшемдеу қисығы

9.4.2 Сынақ өткізу уақытында күніне бір реттен кем етпей, негізгі стандарттық сынамага (5.5) немесе қайталама эталондық материалға талдау өткізу қажет. 9.1 сәйкес,

талдаулардың тізбектілік хаттамасына сәйкес стандарттық сынамаға талдау жүргізіңіз. Кеңістік рұқсат ету деректерін жинаудыңыз және 12.1 сәйкес қайнау нұктелерінің таралуы туралы есеп дайындаңыз.

9.4.3 Стандарттық сынаманы (5.5) талдау нәтижелері (1 немесе 2 өндірістік топтаманы пайдалануга болады) 13.3 көрсетілген өндірімділікпен анықталған рұқсат етілетін ауқымға қарағанда артық, 4-кестеде кестеде көрсетілген мәндерден ауытқымауга тиіс.

**4-кесте – ASTM бойынша № 1 газ майына арналған температура мәндері**

Қалпына келтірілген пайызы	Температура, °C	
	1-өндірістік топтама	2-өндірістік топтама
a	114	115
5	143	151
10	169	176
15	196	201
20	221	224
30	258	259
40	287	289
50	312	312
60	332	332
70	354	354
80	376	378
90	404	407
95	425	428
b	475	475

<sup>a</sup> – қайнаудың басталу температурасы  
<sup>b</sup> – қайнаудың аяқталу температурасы

## 10 Талдауды орындау процедурасы

### 10.1 Сынаманы дайындау

10.1.1 Енгізілетін сынама саны бағанашық сыйымдылығының стационарлық фазасын асқын жүктемеуге және детектордың сзықтық ауқымынан аспауға тиіс.

Ескертпе Қайнау шектерінің ауқымы тар сынама қайнау шектерінің ауқымы кең сынамаға қарағанда, аз мөшерде құяды талап етеді.

10.1.2 Бағанашықтың қозғалмайтын фазасының көлемі өлшемдеу қоспасының хроматограммасы негізінде езгеруі мүмкін (5.4). Асқын жүктеусіз қозғалмайтын фаза үстап тұра алатын құрауыштың максималды көлемін есептеу үшін, 8.5 сәйкес өлшемдеу қоспасының әр түрлі көлемдерін енгізуге болады. Сынаманың атап-тап көлемі үшін шындық биіктікі жазып алу керек. Сынама сигналының максималды қарқындылығы атап-тап шындық биіктікten аспауға тиіс.

10.1.3 Тұтқырлығы темен сынамалар қоршаған орта температурасы кезінде шприцті пайдаланып, сүйытылмаған құйінде енгізуға тиіс. Өте тұтқыр немесе балауыз тәрізді сынамалар шприц қолданылып күркүтсүтекпен сүйылтылуы мүмкін.

10.1.4 Сынамалардың стандарттық енгізілетін көлемдері 5 және 6 кестелерде көрсетілген.

**5-кесте – Саштама бағанашықтар үшін сынамалардың стандарттық енгізілетін көлемдері**

Көзғалмайтын органдың жүктеу, %	Таза сынама саны, мкм
10	1,0
5	0,5

**6-кесте – Қылтүтік бағанашықтар үшін сынамалардың стандарттық енгізілетін көлемдері**

Үлдірдің қалындығы, мкм	Коспаларсыз сынамалар саны, мкл
0,8 бастап 1,5 дейін	0,1 бастап 0,2 дейін
1,8 бастап 3,0 дейін	0,1 бастап 0,5 дейін
3,0 бастап 5,0 дейін	0,2 бастап 1,0 дейін

## 10.2 Сынамаларды талдау

9.1 Сәйкес талдау тізбек тіліктерінің хаттамасын пайдалана отырып, газды хроматографқа сынаманың белгілі бір мөлшерін енгізу керек. Енгізу уақытында хроматографтың уақытша циклін және біріктіріш/компьютерден деректер алу режимін іске қосу қажет.

## 11 Есептеулер

11.1 Әрбір бос талдаулар шындарының аудандарын есептеу арқылы, детектор үшін сынамалар шынының аудандарын түзету қажет. Жұмыс уақытында әрбір уақыт аралығы үшін ауданды кумулятивті белсенділікпен алу үшін, алышатын шындар аудандарын қосындылау керек.

11.2 Алғашқы қосу соңында орнықты болатын хроматограф сыйығының базалық нүктесінде кумулятивті белсенділікпен ауданды жазып алу керек. Кумулятивті сала барлық ауданның 99,5%-ына тең болғанша хроматографтың жаңынан кері қозғалу және аталған нүктені қайнау соңының нүктесі регінде белгілеу қажет.

Ескертпе Қайнау нүктесінің соңын анықтау осы әдістің барынша қын сатысы болуы ықтимал может. Кейібір сынамалардың хроматографтағы ауыр материалдардың біртіндегі төмендеу түріне өте ұзын сағалық салалары болады. Аталған факті алдыңың сынамалардың ауыр металдарының абсорбентінен алыш тастау және/немесе жарғақтың және/немесе бағанашықтың ағын кету себебі бойынша айдау соңында хроматографиядағы базалық сыйықтың ұлғаюының табиги тенденциясымен бірге сынамалардың қайнай бастау температурасына дейін белгіленген түшнұксалық базалық сыйыққа хроматографтың дәл оралуына кедегі болуы мүмкін. Осылайша, хроматографиялық сигналдың өзгеру жиілігі секундына шының жалпы ауданының 0,00001%-ынан кем болмайтын тұрақты төменгі шамасына жететін нүктені анықтау үшін, шын аудандарының бойыншың шетіне жақын әр жолы тексеру барынша қолайлы процедура болып табылады.

11.3 Бойлаудан бастап кумулятивті белсенділік аумағы барлық ауданының 0,5%-ына тең болуға тиіс қолданудың басталуына дейін сынаманың таралу ауданына қадағалаудар жүргізу және осы нүктені қайнаудың басталуы ретінде белгілеу керек. Егер күкіртсүтек еріткіш третінде пайдаланылатын болса, онда есептеулерде оның қасиеттерінің өзгеруі елембеуге тиіс.

11.4 Әрбір бөлу арылығы кезінде сынаманың барлық таралу ауданының қайнастасауы мен қайнап біту арасындағы кумулятивті белсегділік болатын аумақты бөлу және косынды ауданының пайыздық құрамын алу үшін 100-ге көбейту қажет.

11.5 Әрбір аралықта және ұстап түру уақытының аралығының соңынды аралығында алынатын пайызбел кумулятивті белсенділігі болатын ауданды кестеге жазып алу керек. Қажет болған кезде сзыбықтық сыртқа таратуды пайдалана отырып, 1%-дан бастап 99%-ға дейін ұстап түру уақытын анықтау қажет.

11.6 Әрбір пайыздық құрамды және оның ілеспелі ұстап түру уақыты үшін, өлшемдеу межелігі үшін тиісті қайнау температурасын анықтау керек (9.3.2 қараныз). Графиктегі нүктелер арасында сзыбықтық сыртқа ттаратуды пайдалану қажет.

## 12 Нәтижелерді бейнелеу

12.1 1% және 99% арасындағы аралықта, соңдай-ақ қайнаудың басталу және аяқталу нүктелерінде  $0,5^{\circ}\text{C}$ дейінгі дәлдікпен температуралық шектер бойынша есепті ұсыну қажет.

12.2 Егер қайнау нүктелерінің таратылу қисығының графигі қажет болса, бөлшектік бөлуі болатын қағаз таспа пайдаланылуға тиіс және онда пайыздық арақатынасқа сәйкес келетін әрбір қайнау нүктесін белгілеу керек. 0% кезінде ТНК нүктесін және 100% кезінде ТКК нүктесін және белгілеу және нүктелерді қосатын қисықтың суретін салу қажет.

## 13 Нәтижелер қателігі

### 13.1 Жалпы мәліметтер

ISO 4259 сәйкес зертханааралық сынаптар нәтижесінде белгіленген қателік шамасы 13.2 және 13.3 берілген.

### 13.2 Қайталанғыштық

Сынақ әдісін дұрыс және қалыпты орындаған кезде бірдей материал болатын тұракты жағдайларда бір ғана аппаратта бір ғана оператор алған екі дара және тәуелсіз нәтижелер арасындағы айырма жиырма жағдайдың бірінде ғана, 7-кестеде берілген мәндерден асуы мүмкін.

**7-кесте – Қайталанғыштық мәндері**

Қалпына келтірілген пайызы, %	Қайталанғыштық, °C
<sup>b</sup>	$0,011 X^a$
5	$0,0032 (X + 100)$
10-нан бастап 40-қа дейін	0,8
50-ден бастап 90-ға дейін	1,0
95	1,2
<sup>c</sup>	3,2

7-кесте (жалғасы)

Қалпына келтірілген пайызы, %	Қайталанғыштық, °C
<sup>a</sup> - X – екі нәтиженің орташа шамасы, °C; <sup>b</sup> – қайнай бастау температуrasesы; <sup>c</sup> – қайнап біту температуrasesы.	

### 13.3 Өндірімділік

Сынақ әдісін дұрыс және қалыпты орындаған кезде үзак уақыт ішінде бірдей материалда, әртүрлі зертханаларда жұмыс істейтін әртүрлі операторлар алған екі жеке және тәуелсіз нәтижелер арасындағы айырма жиырма жағдайларың бірінде ғана 8-кестеде берілген мәндерден асуы мүмкін.

8-кесте – Өндірімділік мәндері

Қалпына келтірілген пайызы, %	Өндірімділік, °C
<sup>b</sup>	0,066 X <sup>a</sup>
5-тен бастап 20-ға дейін	0,015 (X+100)
30	0,013 (X+100)
40-тан бастап 90-ға дейін	4,3
95	5,0
<sup>c</sup>	11,8

<sup>a</sup> - X - екі нәтиженің орташа шамасы, °C;  
<sup>b</sup> – қайнай бастау температуrasesы;  
<sup>c</sup> – қайнап біту температуrasesы.

### 14 Сынақ есебі

Егер есеп қажет болса, онда мынадай ақпарат болуға тиіс:

- а) аталған стандартқа жасалатын сілтеме;
- б) тестілеу өнімінің түрі және толық идентификациясы;
- с) сынақ нәтижесі;
- д) келісім бойынша немесе өзге ескертілетін жағдайлардағы кез келген шегініс;
- е) сынақ күні.

**А қосымшасы  
(ақпараттық)**

**ISO 3405 балама деректерін есептеу**

**A.1 Жалпы ережелер**

Осы стандартта сипатталған газды хроматографтагы қайнау шектерінің таралуын талдаудың түзету моделі ISO 3405 балама деректерді есептеу үшін ұсынылған.

Түзету моделі биодизельді қоспағанда, қажет болатын кезде 7-белімге сәйкес сынамаларды сақтай отырып, дизель және реагентті отын үшін ғана қолданылуы мүмкін.

Түзету моделі ISO 4259 сәйкес сәйкессіздік процедураларын талдаумен бекітілген.

Осы қосымшаны пайдаланған кезде ISO 3405 деректеріне балама рұқсат етілетін деректер алынуы ықтимал.

**A.2 Процедура**

ISO 3405 балама деректері (A.1) формуласын және A.1 кестесінде көрсетілгнен коэффициенттерін пайдалана отырып, осы стандарт әдісімен алынатын деректерден есептеледі.

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

мұндағы  $t_n$  - ISO 3405 сәйкес n-ші қайнау нүктесінің температурасы;

$a_i$  - A.1 кестесі бойынша коэффициенттің i-ші мәні;

$T_n$  – осы стандартка сәйкес n-ші қайнау нүктесінің температурасы.

**A.3 Әдістің негізdemесі**

Түзету моделі ISO 3405 талаптарына және осы стандартқа сәйкес әдістер арқылы талданған реагентті қозғалтқыштар үшін отынның 46 сынамасынан және дизель отынның 39 сынамасынан алынған деректерге негізделген. Түзету моделінің негізінде қалпына келтіру коэффициенттерін табу үшін, регрессиялық талдау қолданылуға тиіс. Қателік моделі осы стандартта берілген әдіс арқылы 38 қосалқы зертхана және ISO 3405 сәйкес әдіс арқылы 201 зертхана талдау жасаған реагентті қозғалтқыштарына арналған отынның 5 сынамасынан және дизель отынның 6 сынамасынан алынған деректерге негізделген, ISO 4259 сәйкес қоса текстеру әдісімен анықталады.

Түзету моделі арқылы нәтижелерді түзету барысында A.1 кестесінде берілген түзетудің жаңа қалыбы алынды.

Екі әдіс те сынамалар арасындағы айырмашылықтарды табу үшін дұрыс болып табылады.

**A.1 кестесі – Түзету коэффициенттері**

$t_n, \%$	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$T_n$		
<sup>a</sup>	25,351	0,32216	0,71187	-0,04221	$T_{THK}$	$T_5$	$T_{10}$
5	18,822	0,06602	0,15803	0,77898	$T_{THK}$	$T_5$	$T_{10}$
10	15,173	0,20149	0,30606	0,48227	$T_5$	$T_{10}$	$T_{20}$
20	13,141	0,22677	0,29042	0,46023	$T_{10}$	$T_{20}$	$T_{30}$
30	5,7766	0,37218	0,30313	0,31118	$T_{20}$	$T_{30}$	$T_{50}$
50	6,3753	0,07763	0,68984	0,18302	$T_{30}$	$T_{50}$	$T_{70}$
70	-2,8437	0,16366	0,42102	0,38252	$T_{50}$	$T_{70}$	$T_{80}$
80	-0,21536	0,25614	0,40925	0,27995	$T_{70}$	$T_{80}$	$T_{90}$
90	0,09966	0,24335	0,32051	0,37357	$T_{80}$	$T_{90}$	$T_{95}$
95	0,89880	-0,09790	1,03816	-0,00894	$T_{90}$	$T_{95}$	$T_{TKK}$
<sup>b</sup>	19,444	-0,38161	1,08571	0,17729	$T_{90}$	$T_{95}$	$T_{TKK}$

<sup>a</sup> - қайнай бастау температурысы;<sup>b</sup> - қайнап біту температурысы.**A.4 Дәлдік және қателік дәрежесі**

Әдістің елеусіз айырмашылығына сүйене отырып, ISO 3405 сипатталған балама хроматографиялық деректерге айырбасталатын деректердің өндірімділігінің газды хроматография деректерінің өндірімділігіне бірдей болуына жол беруге болады.

Осы стандартт деректерінің ISO 3405 балама деректерге түрлендіргеннен кейінгі әдістің өндірімділігі A.2 кестесінде көрсетілген.

**A.2 кестесі – Әдістің өндірімділігі**

$t_n$	THK	5%	10%	20%	30%	50%	70%	80%	90%	95%	TKK
R <sup>a</sup>	13,71	11,80	10,73	8,83	7,39	6,96	7,03	7,62	8,85	17,32	12,94

<sup>a</sup> - R – °C өрнектелген өндірімділік

**В қосымшасы  
(ақпараттық)**

**Жедел талдау әдісі**

**B.1. Жалпы ережелер**

Осы стандартта сипатталған әдіс кеңінен пайдаланылады. Барынша тез аналитикалық әдісті енгізу қажет. Құралмен бейімдеусіз 5 рет талдау өткізу уақытының азайтылуы мүмкін. Осы қосымшада 40 минутқа тәң талдау әдісінің 10 минутқа дейін азайтыла алғын әдісі сипатталады. Аталған әдіс жедел талдауга жатады.

Талдау әдісі сондай-ақ 2 минуттан кем болып құралатын есеп түріндө ұсынатын ұқсатылған айдау әдісі болады. Мұндай әдіс жедел талдауға негізделеді және осы қосымшада сипатталмайды.

[2] сәйкес, қосалқы деректер жазылған зерттеу есебі қолжетімді болып табылады.

**B.2 Процедура**

B.2.1 35°C/мин. мән болатын жағдайды есептемегендеге, жедел процедура уақытын азайту үшін қажетті бағанашық өлшемдері 8.2 сипатталған. B.1 кестесінде жедел талдауды стандарттық пайдалану шарттары сипатталған.

**B.1 кестесі – Жедел талдауга арналған стандарттық бағанашық өлшемдері**

Бағанашықтың ұзындығы, м	10
Бағанашықтың ішкі диаметрі, мм	0,53
Қозғалмайтын орта	HP-1
Қозғалмайтын ортасың қалындығы, мкм	0,88
Тасымалданатын газ	Гелий
Тасымалданатын газдың шығыны, минутна миллиметр	26
Қайнай бастау температурасы, °C	40
Қайнап біту температурасы, °C	360
Бағдарламалау деңгейі, °C/мин	35
Детектор	FID
Детектор температурасы, °C	360
Инжектордың бастапқы температурасы, °C	100
Инжектордың бағдарламалау деңгейі, °C/мин	35
Инжектордың түпкілікті температурасы, °C	360
Сынама саны, мкл	0,1
Сынаманың концентрациясы	Қоспаларсыз

**B.3 Келісу**

Осы стандартта берілген әдісті сынау (стандарттық процедура) 40 ашпаратта және жедел процедураны сынау 26 аппаратта өткізілген болатын. Әдістерді салыстыру кезінде айтарлықтай ауытқулар табылған жоқ [2].

**B.4 Дәлдік және ауытқу дәрежесі**

Қайталанғыштық мәндері [2] сәйкес 7-кестеге сәйкес белгіленген. Өндірімділік мәндері [2] сәйкес 8-кестеге белгіленген.

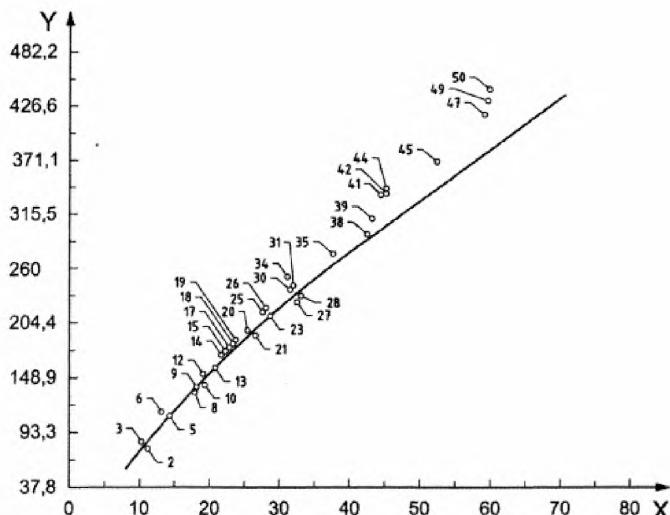
Салыстырып зерттеулерде стандарттық және жедел процедура арасында ешбір айтарлықтай ауытқу табылған жоқ [2]. Егер жедел процедура орындалатын болса, онда негізгі стандарттық материал (5.5) ауытқуды тексеру мүмкін болатындей болып талдануға туіс.

**С қосымшасы  
(ақпараттық)**

**Циклдік алкандардың қайнау нүктелері**

C.1 Қайнауы жоғары жартылай циклдік типті белгілі бір қоспаны ұстап тұру уақытының қайнау нүктелеріне байланысты тәуелділігін бейнелейтін графикте ауытқу болады. Аталған қоспаларды ұстап тұру уақытын атмосфералық қайнау нүктелеріне балама алкандарды ұстап тұру уақытымен салыстырыған кезде, силиконды резенке бағанашықтардан уақытынан бұрын алынып тасталған алкандардың циклдік қосылыстары байкалады. n-алкандардан басқа, 36 қоспаның алкандары үшін өлшемдеу қысығының қасынан сзызылатын өлшемдеу қысығы C.1 суретінде ұсынылған. Нөмірленген нүктелерге сәйкес келетін қоспалар идентификациясы C.1 кестесінде ұсынылған.

Әртүрлі температураарда қозғалмайтын сынамалардың әртүрлі пайыздық құрамы болатын бағанашықтарды пайдаланған кезде, қысық n-алкандар көлбейі мен траекториясы (графиктегі тұтас сзызық) бұрынғысынша қалады. Қайнау нүктелері айдауларының қисықтан, қайнау нүктелерінің шынайы мәндерінен ауытқулары C.2 кестесінде берілген. 1,333 кПа бірдей, бірақ 101,325 кПа тең емес қысым кезінде нүктелердегі ауытқулар сондай-ақ кестеге енгізіледі. 1,333 кПа қысым кезінде ауытқудың өте аз болатыны анық. Бұл теменгі қысым кезінде вакуумдық айдау деректеріне жуық газды хроматографпен жүргізілетін айдамалау жөніндегі деректерді бейнелейді. n-алкандар сияқты бұрынғы көлбейі болмайтын жартылай циклдік типтегі қоспалардың температуралық қисықтарға қатынасы бойынша бу қысымының айқын айрмашылығы болады.



X – ұстап тұру уақыты, мин;

Y – қайнау нүктесі, °C.

**C.1 суреті – Жоғары қайнау температурасымен жартылай циклдік типті бірнеше қоспалар үшін қайнау нүктелерін ұстап тұру уақыты**

**C.1 кестесі –****C.1 суретіндегі нөмірленген нұктелерге сәйкес келетін қоспаларды идентификациялау**

<b>C.1 суретіндегі нүктенің нөмірі</b>	<b>Қайнау нүктесі, °C</b>	<b>Қоспа</b>
2	80	бензол
3	84	тиофен
5	111	толуол
6	116	пиридин
8	136	2,5-диметилтиофен
9	139	1,4-диметилбензол
10	143	дипропилсульфид
12	152	изопропилбензол
13	159	трансексагидроиндан
14	171	додец-1-ен
15	173	сек – бутил бензол
17	178	2,3-дигидроинден
18	183	бутилбензол
19	186	транс-декалин
20	194	цис-декалин
21	195	дипропилсульфид
23	213	додец-1-ен
25	218	нафталин
26	221	2,3-бензотиофен
27	227	диамилсульфид
28	234	1,3,5 – үш- изопропилбензол
30	241	2-метилнафталин
31	245	1-метилнафталин
34	254	индол
35	279	аценафтен
38	298	децил бензол
39	314	октадец-1-ен
41	339	фенантрен
42	342	антрацен
44	346	акридин
45	395	пирен
47	424	трифенилен
49	438	нафтацен
50	447	хризен

**C.2 кестесі – Осы стандартқа сәйкес шынайы қайнау нұктесінен (ШҚН) ығысулар**

Коспа	ШҚН	ШҚН-нан ауытқу	
	°С кезіндегі 101,325 кПа	°С кезіндегі 101,325 кПа	°С кезіндегі 1,333 кПа
бензол	80	+4	-2
тиофен	86	+4	+1
толуол	111	+2	-1
1,4-диметилбензол	139	0	+2
додецил-1-ен	213	0	0
нафталин	218	-12	-4
2,3-бензотиофен	221	-13	0
2-метилнафталин	241	-12	-2
1-метилнафталин	245	-12	-5
дибензотиофен	332	-32	--6
фенантрен	339	-35	-8
антрацен	342	-36	-8
пирен	395	-48	-16
хризен	447	-60	<sup>a</sup>

<sup>a</sup> - 1,333 кПа кезінде хризен үшін деректер жоқ

C.2 Осы сәйкесіздік осындай процедуralар кезінде бағанашықтың жоғарғы бөлігінің сынымасында сыйаттардан қорғау үшін 260°C температурада қысым азаятындықтан, зертханалық айдамалаумен салыстырыған кезде қателіктерге әкелмейді. Осылайша, айдамалау деректері газды хроматографпен тіркелетін кейбір ауыткулар есериале үшірайды. Қайнауы жоғары үш мұнай екшемдерінде газды хроматографтың ұқсатылған айдамалауымен алынған айдамалаудың шынайы қайнау нұктесінен алынатын деректерді салыстыру C.3 кестесінде көрсетілген. Айдамалаудың шынайы қайнау нұктелері 0,133 кПа қысым кезінде таспалы бағанашықтардың айналатын тілімшелері арқылы жасалған болатын.

C.3 Шықталмаған мұнайдада сақиналы типті құқірт қосылыстарын және олеин түрлерінің кешенін қамтитын кокстың жоғары құқіртті газ майы және жартылай циклді хош иісті қосылыстардың жоғары пайызы болады.

**C.3 кестесі – Ауыр газ майын айдамалау**

Массасы %	Таза газ майы		Жоғары құқіртті кокстая газ майы		Реттелмеген мұнай	
	ШҚН, °C	GC <sup>a</sup> , °C	ШҚН, °C	GC <sup>a</sup> , °C	ШҚН, °C	GC <sup>a</sup> , °C
IB	230	215	223	209	190	176
10	269	263	274	259	318	302
20	304	294	296	284	341	338
30	328	321	316	312	357	358
40	343	348	336	344	377	375
50	367	373	356	364	390	391
60	394	398	377	386	410	409
70	417	424	399	410	425	425
80	447	451	427	434	445	449

## C.3 кестесі (жалғасы)

Массасы %	Таза газ майы		Жоғары күкіртті кокстau газ майы		Құйылған мұнай	
	ШҚН, °C	GC <sup>a</sup> , °C	ШҚН, °C	GC <sup>a</sup> , °C	ШҚН °C	GC <sup>a</sup> , °C
90	-	448	462	467	-	469
95	-	511	482	494	-	492
100	-	541	-	-	-	541

<sup>a</sup> – осы стандартқа сәйкес газды хроматографпен белгіленген қайнау нүктесі

### **Библиография**

[1] API Project 44, Report, October, 1972 (44 API жобасы, Есеп, қазан, 1972).

[2] EI Research Report IP 406, Determination of boiling range distribution of distillates and lubricating oil – Gas chromatography method – Precision Evaluation in IP 406, available from the Energy Institute, 61 New Cavendish Street, London W1G 7 AR, United Kingdom (EI Зерттеу есебі IP 406, Айдамалау өнімдерінің және майлау материалының таралу аукымын анықтау. Газды хроматограф әдісі. Энергетика институтында қолжетімді IP 406 нүктелік бағалау).

Д.А қосымшасы  
(ақпараттық)

Мемлекеттік стандарттардың халықаралық стандарттарға (халықаралық құжаттарға) сәйкестігі туралы мәліметтер

Халықаралық стандарттың, халықаралық құжаттың белгісі мен атауы	Сәйкестік дәрежесі	Мемлекеттік стандарттың атауы мен белгісі
ISO 3170:2004 Petroleum liquids – Manual sampling (Мұнай және мұнай өнімдері. Сынамаларды қолмен іріктеу әдістері)	IDT	ҚР СТ ИСО 3170-2006 Мұнай және мұнай өнімдері. Сынамаларды қолмен іріктеу әдістері
ISO 3171:1988 Petroleum liquids – Automatic pipeline sampling (Мұнай өнімдері. Сүйық кемірсүтектер. Құбырлардан сынамаларды автоматты түрде іріктеу)	IDT	ҚР СТ ИСО 3171-2007 Мұнай өнімдері. Сүйық кемірсүтектер. Құбырлардан сынамаларды автоматты түрде іріктеу
ISO 3405:2000* Petroleum products – Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure (Мұнай өнімдері. Атмосфералық қысым кезінде түйіршік құрамын анықтау әдісі)	IDT	ҚР СТ ИСО 3405-2008 Мұнай өнімдері. Атмосфералық қысым кезінде түйіршік құрамын анықтау әдісі
ISO 4259:2006* Petroleum products – Determination and application of precision data in relation to methods of test (Мұнай өнімдері. Сынақ әдістерінің дәлдік көрсеткіштерін анықтау және қолдану)	IDT	ҚР СТ ИСО 4259-2008 Мұнай өнімдері. Сынақ әдістерінің дәлдік көрсеткіштерін анықтау және қолдану



---

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

---

**Нефтепродукты**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛОВ КИПЕНИЯ**

**Метод газовой хроматографии**

**СТ РК ИСО 3924-2011**

*ISO 3924:2010(e) Petroleum products – Determination of boiling range distribution – Gas chromatography method (IDT)*

**Издание официальное**

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

**Астана**

**ПРЕДИСЛОВИЕ**

**1 ПОДГОТОВЛЕН** Акционерным обществом «Информационно-аналитический центр нефти и газа»

**ВНЕСЕН** Техническим комитетом по стандартизации № 58 «Нефть, газ, продукты их переработки, материалы, оборудование и сооружения для нефтяной, нефтехимической и газовой промышленности»

**2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан от 11 октября 2011 г. № 535-од.

**3** Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 3924:2010 «Petroleum products – Determination of boiling range distribution – Gas chromatography method» (Нефтепродукты - Определение распределения пределов кипения. Метод газовой хроматографии), официальной версии является текст на государственном и русском языках.

Международный стандарт разработан Техническим комитетом ISO/TC 19 Европейского Комитета по Стандартизации (ЕКС) «Газообразное и жидкое топливо, смазочные материалы и родственные продукты нефти, синтетического и биологического происхождения» - совместно с Техническим комитетом ISO/TC 28 «Нефтепродукты и смазочные материалы».

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

Сведения о соответствии государственных (межгосударственных) стандартов ссылочным международным стандартам, приведены в дополнительном Приложении Д.А.

Перевод с английского (en).

Степень соответствия – идентичная (IDT).

**4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ  
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ**

2016 год  
5 лет

**5 ВВЕДЕН В ПЕРВЫЕ**

*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 Термины и определения	2
4 Общие положения	2
5 Реагенты и материалы	2
6 Применяемое оборудование	4
7 Отбор проб	7
8 Подготовка аппарата	7
9 Градуировка (методика поверки)	11
10 Процедура выполнения анализа	14
11 Расчеты	14
12 Отображение результатов	15
13 Погрешность результатов	15
14 Отчет испытания	16
Приложение А (информационное) Расчет эквивалентных данных ИСО 3405	17
Приложение В (информационное) Метод ускоренного анализа	19
Приложение С (информационное) Точки кипения циклических алканов	21
Библиография	25
Приложение Д.А (информационное) Сведения о соответствии межгосударственных и государственных стандартов ссылочным международным стандартам (международным документам)	26

**СТ РК ИСО 3924-2011**

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

**Нефтепродукты**  
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛОВ КИПЕНИЯ**  
**Метод газовой хроматографии**

**Дата введения 2012-07-01**

## **1 Область применения**

Настоящий стандарт устанавливает метод для определения распределения пределов кипения нефтепродуктов. Настоящий стандарт распространяется на нефтепродукты и фракции с конечной точкой кипения 538 °C или ниже при атмосферном давлении. Настоящий стандарт не распространяется на пробы бензина и на его компоненты. Данный метод ограничивается нефтепродуктами, имеющими диапазон кипения более 55 °C и с достаточно низким давлением паров для отбора проб при температуре окружающей среды.

Настоящий стандарт также распространяется на пробы, содержащие до 10 % биодизеля.

**ПРИМЕЧАНИЕ** Для цели настоящего стандарта термин «%» (м/м) используется для массовой доли материалов.

## **2 Нормативные ссылки**

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные нормативные документы:

ISO 3170:2004\* Petroleum liquids – Manual sampling (Нефтепродукты. Ручные методы отбора проб);

ISO 3171:1988\* Petroleum liquids – Automatic pipeline sampling (Нефтепродукты. Жидкие углеводороды. Автоматический отбор проб из трубопроводов);

ISO 3405:2000\* Petroleum products – Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure (Нефтепродукты. Метод определения фракционного состава при атмосферном давлении);

ISO 4259:2006\* Petroleum products – Determination and application of precision data in relation to methods of test (Нефтепродукты. Определение и применение показателей точности методов испытаний).

**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 (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.

---

\* Применяется в соответствии с СТ РК 1.9

### **3 Термины и определения**

В настоящем стандарте применяются следующие термины с соответствующими определениями:

**3.1 Точка начала кипения (ТНК) (initial boiling point (IBP)):** Температура, соответствующая времени удержания, при которой количество пробы в пиковой точке равно 0,5 % от объема определяемого компонента в пробе.

**3.2 Точка конца кипения (ТКК) (final boiling point (FBP)):** Температура, соответствующая времени удержания, при которой количество пробы в пиковой точке равно 99,5 % от объема определяемого компонента в пробе.

**3.3 Скорость потока (slice rate):** Количество появившихся за единицу времени слоев, объединенных в последовательные (аналоговые) показания хроматографического детектора во время проведения анализа.

**ПРИМЕЧАНИЕ** Количество слоев выражается в Гц (например, количество слоев в секунду).

### **4 Общие положения**

Проба вводится в колонку, разделяющую углеводороды по степени возрастания их точек кипения. Температура колонки возрастает при воспроизведимой скорости и площадь хроматограммы записывается в течение всего анализа. Температура кипения устанавливается по отношению к оси времени от градуировочной кривой для известной смеси углеводородов, покрывающей ожидаемый диапазон кипения пробы, полученной при одинаковых испытательных условиях. Из этих данных вычисляется распределение пределов кипения.

В Приложении А представлена корреляционная модель для расчета физической дистилляции на основе анализа распределения пределов кипения с помощью газовой хроматографии, определяемой по настоящему стандарту.

Приложение В описывает альтернативные, ускоренные анализы.

### **5 Реагенты и материалы**

**5.1 Стационарная фаза колонок,** неполярная, при которой абсорбент должен извлекаться в пиковых точках кипения.

**ПРИМЕЧАНИЕ** Следующие материалы были успешно применены в жидких фазах:

а) для насадочных колонок:

- силиконовая незаполненная резина UC-W98;
- силиконовая незаполненная резина GE-SE-30;
- силиконовая незаполненная резина OV-1;
- силиконовая незаполненная резина OV-101.

б) для капиллярных колонок:

- полидиметилсилоксан.

**5.2 Жесткое основание для насадочных колонок,** состоящая из огнеупорного кирпича или хроматографической диатомитовой земли.

Размер частиц и нагрузка на основание должны позволять задавать оптимальное разрешение и время проведения анализа.

**ПРИМЕЧАНИЕ** Наиболее предпочтительной нагрузкой на основание является нагрузка от 3 % до 10 %.

**5.3 Газ-носитель** должен содержать гелий или водород для использования в теплопроводных детекторах. В противном случае должен содержать азот, гелий или аргон для использования в детекторах ионизации пламени.

**5.4 Градуировочная смесь**, состоящая из точно взвешенной смеси углеводородов в диапазоне от C<sub>5</sub> до C<sub>44</sub> и растворенной в сероуглероде (5.6).

Следующая смесь *n*-алканов была признана соответствующей большинству проб: C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub>, C<sub>20</sub>, C<sub>24</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>32</sub>, C<sub>36</sub>, C<sub>40</sub>, C<sub>44</sub>. В данной смеси как минимум у одного из компонентов точка кипения должна быть ниже температуры начала кипения пробы и как минимум у одного из компонентов точка кипения должна быть выше температуры конца кипения пробы. Точки кипения алканов указаны в Таблице 1.

**Таблица 1 – Точки кипения нормальных алканов**

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

**ПРИМЕЧАНИЕ** Рекомендуется, чтобы конечная концентрация для насадочных колонок составляла от 10 частей на объем углеводородной смеси до 100 частей на объем сероуглерода, а для капиллярных колонок, приблизительно от 1 части на объем углеводородной смеси до 100 частей на объем сероуглерода.

Если тестовая проба содержит существенное количество *n*-алканов, которое можно идентифицировать с помощью хроматографа, то эти *n*-алканы могут использоваться в качестве внутренних (не пиковых) точек кипения на градуированной кривой. Для подтверждения идентификации пиковых значений рекомендуется применять градуировочную смесь.

## **СТ РК ИСО 3924-2011**

В соответствии с 5.4 в колонку можно добавлять пропан и бутан не по заданному количеству. Это может быть сделано путем введения небольшого количества пузырьков газообразного углеводорода в стеклянный сосуд, запечатанный мембраной, содержащий градиуровочную смесь при помощи шприца для дозирования газа.

При использовании неподвижной среды (фазы), за исключением сред, указанных в 5.1, также необходимо проверить время удержания в точках кипения небольшого количества алкилбензолов, таких как 0-ксилол, *n*-бутилбензол, 1,3,5-три-изопропилбензол, *n*-декилбензол и *n*-тетрадецилбензол для того, чтобы из колонки смесь выделялась в соответствии с порядком точек кипения (см. Приложение С).

**5.5 Первичный эталонный материал**, который должен быть ASTM эталоном газойля №1.

**5.6 Сероуглерод, класс реактива.**

## **6 Применяемое оборудование**

### **6.1 Хроматограф**

Может применяться любой газовый хроматограф, который имеет следующие эксплуатационные характеристики.

**6.1.1 Детекторное устройство (детектор)**, пламенно-ионизационный или по теплопроводности.

Детектор должен обладать достаточной чувствительностью для определения массовой доли додекана в размере 1,0 % (*m/m*) с пиковым значением не меньше 10 % от полной шкалы в соответствии с настоящим стандартом и без потери разрешающей способности, как это указано в 8.3. Устойчивая работа детектора должна достигаться при вышеупомянутых условиях чувствительности и при отклонении от исходной линии не более чем на 1 % в час. Детектор должен быть в состоянии работать непрерывно при максимальной температуре колонки. Детектор должен быть соединен с колонкой так, чтобы избежать появления «холодных» точек между детектором и колонкой.

**ПРИМЕЧАНИЕ** Не рекомендуется использовать датчик теплопроводности при температуре выше, чем максимальная применяемая температура колонки. Эксплуатация при более высокой температуре сокращает срок эксплуатации детектора и способствует повышению уровня шума и значительным отклонениям показаний.

**6.1.2 Устройство программирования температуры колонки**, способное программировать операции установления времени удержания не менее 1 минуты для начальной точки кипения и операции извлечения пробы из абсорбента при заданном диапазоне температуры.

Скорость программирования должна быть воспроизводимой для повтора времени удержания, равной 6 секундам для каждого из компонентов в градиуровочной смеси (см. 5.4).

Если температура начала кипения меньше 93 °C, то начальная температура колонки должна быть ниже комнатной температуры. Тем не менее, необходимо не допускать применения излишне низкой температуры колонки для обеспечения жидкого состояния неподвижной фазы. Начальная температура колонки должна быть настолько низкой,

чтобы добиться соответствия градуированной кривой согласно требованиям настоящего стандарта.

**6.1.3 Система впрыска пробы** должна быть в рабочем состоянии при температуре, эквивалентной максимальной допустимой температуре колонки, или должна обеспечивать операции впрыска во всей колонке, включая температуру при вводе пробы, не превышающей максимальную требуемую температуру.

Система впуска пробы должна соединяться хроматографической колонкой без образования «холодных» точек между системой впуска и самой колонкой.

## 6.2 Хроматографическая колонка

Могут применяться любые колонки, если при испытаниях разделение происходит в порядке точек кипения, приведенных в Таблице 1, и разрешающая способность колонки  $R$  равняется как минимум 3. Обычные условия эксплуатации колонки приведены в Таблицах 2 и 3.

**Таблица 2 – Стандартные эксплуатационные условия для насадочной колонки**

<b>Характеристика насадочной колонки</b>	<b>Значения для насадочной колонки</b>	
	<b>1</b>	<b>2</b>
Длина колонки, м	0,7	0,5
Внешний диаметр колонки, мм	3,2	0,5
Неподвижная фаза	OV-101	UC-W98
Процентная неподвижная фаза	5	10
Основной материал	G <sup>a</sup>	P <sup>b</sup>
Размер отверстия, мкм	80/100	80/100
Начальная температура колонки, °C	-40	-30
Конечная температура колонки, °C	350	360
Скорость программирования, °C/мин	10	10
Газ-носитель	Гелий	Азот
Поток газа-носителя, мм/мин	30	25
Детектор	FID	FID
Температура детектора, °C	370	360

Таблица 2 (*продолжение*)

Характеристика насадочной колонки	Значения для насадочной колонки	
	1	2
Температура отверстия для ввода пробы, °C	370	350
Размер пробы, мкл	0,5	1

<sup>a</sup> Хромосорб® G (AW-DMS)  
<sup>b</sup> Хромосорб® P (AW)<sup>1)</sup>

### 6.3 Регистратор/графопостроитель

Настоящее устройство применяется для построения графика хроматограммы. Построение может производиться с применением потенциометра, записывающего данные от 0 мВ до 1 мВ, с задержкой времени не больше 2 секунд и с минимальной шириной колонки-трубки 120 мм. В качестве альтернативы может применяться компьютер или иное устройство, способное отображать графические изображения такого же или лучшего качества, чем потенциометрическое записывающее устройство.

### 6.4 Интегратор/компьютер

Эта аппаратура применяется для определения суммарной площади на хроматограмме. Для этого используются хроматографические данные на компьютере или на электронном интеграторе. Интегратор/компьютер должен иметь стандартное хроматографическое программное обеспечение для измерения времени удержания и площади эллюированных пиков. В дополнение это устройство должно постоянно преобразовывать интегрированный сигнал детектора в части площадей по отношению к отрезкам времени на хроматограмме. Эти непрерывные части площадей, собранные для полного анализа, должны сохраняться для дальнейшей обработки. Электронный диапазон интегратора/компьютера должен быть в пределах линейного диапазона детектора/электрометра. Система должна быть способна вычитать части площадей холостого хода из соответствующего участка площади исследования пробы. Эта площадь может быть автоматически вычтена из сигнала детектора при последующих анализах проб для поправки любых смещений базовой линии. Некоторые интегрированные системы могут также сохранять и автоматически извлекать холостые анализы из последующих анализов проб.

### 6.5 Регулятор потока/давления

6.5.1 При использовании насадочной колонки хроматограф должен оснащаться регулятором непрерывного потока, способным поддерживать постоянную величину газоносителя на уровне  $\pm 1\%$  от рабочей температуры.

6.5.2 При использовании капиллярной колонки с широким отверстием в хроматографе должен быть регулятор потока газа-носителя или регулятор давления, используемое на впускном отверстии.

## 6.6 Микро-шприц

Данное устройство применяется для введения пробы в хроматограф.

Ввод пробы может производиться как вручную, так и автоматически. Автоматический ввод пробы является более предпочтительным, так как он дает более точное время удержания.

## 7 Отбор проб

Пробы отбираются с применением процедур в соответствии с ISO 3170 или ISO 3171.

## 8 Подготовка аппарата

### 8.1 Подготовка колонки

#### 8.1.1 Общие положения

Может применяться любая методика производства колонки, удовлетворяющая требованиям 6.2. Колонку необходимо довести до максимальной рабочей температуры с целью уменьшения смещения от базовой линии в основании (в нижнем слое) колонки.

#### 8.1.2 Насадочные колонки

Допустимая методика доведения колонки до обусловленного состояния, которая была признана пригодной для колонок с начальной нагрузкой 10 % от жидкой фазы. Методика включает продувку колонки газом-носителем с одновременным удержанием в колонке максимальной температуры от 12 часов до 16 часов.

#### 8.1.3 Капиллярные колонки

Капиллярные колонки могут доводиться до кондиционного состояния с применением следующих процедур:

- a) Необходимо установить колонку в соответствии с инструкциями производителя и настроить поток газа колонки и детектора. Нужно убедиться в герметичности системы.
- b) Продуть систему газом-носителем в течение 30 минут при температуре окружающей среды. Затем необходимо увеличить скорость изменения температуры от 5 °C/мин до 10 °C/мин для достижения окончательной эксплуатационной температуры и сохранять ее в течение 30 минут.
- c) Несколько раз запустить температурную программу хроматографа до получения устойчивой базовой линии (выходной кривой).

**ПРИМЕЧАНИЕ** Многие производители предлагают капиллярные колонки с поперечными и химически связанными фазами, и данные фазы обычно предварительно доведены до кондиционного состояния. Такие колонки имеют намного меньшую потерю, чем насадочные колонки.

### 8.2 Хроматограф

Хроматограф вводится в эксплуатацию в соответствии инструкциями производителя. Стандартные эксплуатационные условия приведены в Таблицах 2 и 3.

При использовании детектора ионизации пламени необходимо регулярно удалять отложения, образуемые в детекторе при окислении сгоревших силиконов, так как они меняют характеристики чувствительности детектора.

**ПРИМЕЧАНИЕ** Возможно сокращение времени анализа без настройки, производимой при помощи контрольно-измерительных приборов, как это описано в Приложении В.

**Таблица 3 – Стандартные эксплуатационные условия для капиллярных колонок**

<b>Характеристика капиллярной колонки</b>	<b>Значения для капиллярной колонки</b>		
	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Длина колонки, м	7,5	5	10
Внутренний диаметр колонки, мм	0,53	0,53	0,53
Неподвижная фаза	DB-1	HP-1	HP-1
Толщина неподвижной фазы, мкм	1,5	0,88	2,65
Газ-носитель	Азот	Гелий	Гелий
Расход газа-носителя, мм/мин	30	12	20
Начальная температура колонки, °С	40	35	40
Конечная температура колонки, °С	340	350	350
Скорость программирования, °С/мин	10	10	15
Детектор	FID	FID	FID
Температура детектора, °С	350	380	350
Температура инжектора, °С	340	Низкотемпера-турный надколонный тип	Тип с программируемой температурой парообразования
Количество пробы, мкл	0,5	1	0,2
Концентрация пробы, % (м/м)	25	10	Без примесей

### 8.3 Разрешающая способность колонки

Необходимо провести анализ градиуровочной смеси при тех же условиях, которые применялись для проб. Используя процедуру, проиллюстрированную на Рисунке 1, необходимо подсчитать разрешающую способность R на основе времени между пиковыми значениями алканов от C<sub>16</sub> до C<sub>18</sub> при максимальных значениях t<sub>1</sub>, t<sub>2</sub>, и при ширине y<sub>1</sub>, y<sub>2</sub> и при половине высоты пиковых значений, как это показано в Формуле (1):

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

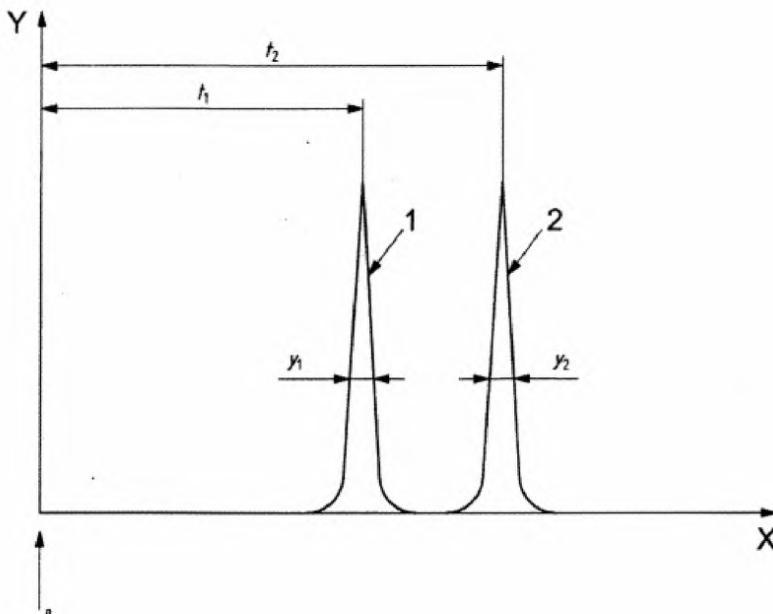
где t<sub>1</sub> – время удержания, выраженное в секундах, для максимального пикового значения C<sub>16</sub>;

t<sub>2</sub> – время удержания, выраженное в секундах, для максимального пикового значения C<sub>18</sub>;

$y_1$  – это ширина, выраженная в секундах, при половине высоты пикового значения  $C_{16}$ ;

$y_2$  – это ширина, выраженная в секундах, при половине высоты пикового значения  $C_{18}$ .

Разрешающая способность,  $R$ , полученная на основе Формулы (1), должна быть по крайней мере равна 3.



где  $X$  – время, выраженное в секундах;  
 $Y$  – чувствительность регистрирующего устройства;  
1 – гексадекан;  
2 – октадекан;  
а – ввод пробы.

**Рисунок 1 – Разрешающая способность колонки**

#### 8.4 Проверка чувствительности детектора

Этот метод предполагает, что ответ детектора на нефтяные углеводороды прямо пропорционален массе отдельных компонентов. Это условие необходимо проверять при запуске системы в эксплуатацию и всякий раз, когда появляются изменения в системе или операционных параметрах. Необходимо провести анализ градуировочной смеси с применением тех же условий, которые применялись для проб и вычислить коэффициент чувствительности  $F$  для каждого алкана относительно декана, применяя Формулу (2):

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

где  $m_n$  - масса алкана в смеси;

$A_n$  - площадь пика алкана;

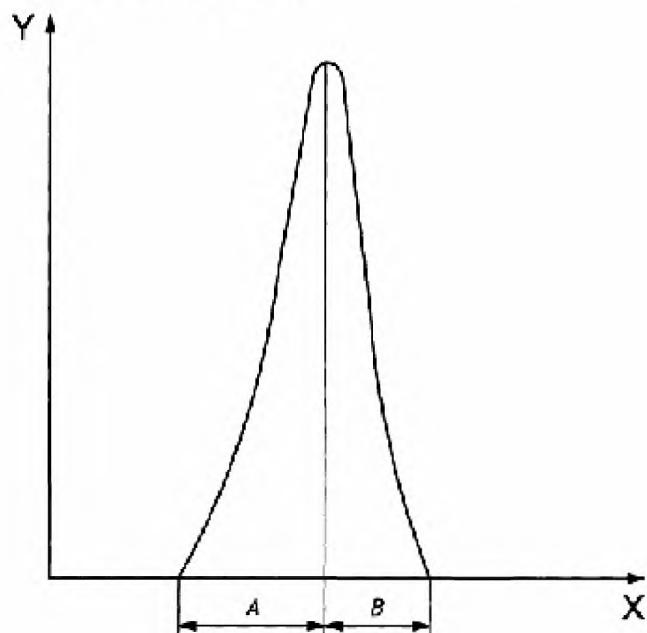
$m_{10}$  - масса декана в смеси;

$A_{10}$  - площадь пика декана.

Относительный коэффициент чувствительности  $F_n$  каждого алкана не должен отклоняться от 1,0 более чем на  $\pm 0,1$ .

### 8.5 Ассиметрия пика

Необходимо определить ассиметрию в пике (отношение A/B) в градуировочной смеси, как это показано на Рисунке 2.



где X - время;

Y - чувствительность записывающего устройства;

А - ширина передней части пика при 5 % высоте пиковской точки;

В - ширина задней части пика при 5 % высоте пиковской точки.

**Рисунок 2 – Ассиметрия пика**

Ассиметрия пика должна находиться в диапазоне от 0,5 до 2,0. Если ассиметрия от пиковых значений находится за пределами данного диапазона, при необходимости нужно провести анализ градуировочной смеси, используя меньшее количество проб разбавленного раствора, чтобы избежать искажения пиковых значений.

**ПРИМЕЧАНИЕ** Ассиметрия часто является показателем перегрузки пробы в колонке, в результате чего возникает смещение в высшей точке пика по отношению к неперегруженным пикам. В случаях перегрузки колонки вероятно искажение времени удержания и, как результат, погрешности в определении точки кипения. Загрузка колонки жидкой фазы оказывает прямое воздействие на допустимый размер пробы.

## 9 Градуировка (методика поверки)

### 9.1 Протокол последовательности анализа

9.1.1 Для того, чтобы достичь максимальной воспроизводимости, необходимо определять порядок проведения анализов и следовать ему. Порядок должен включать охлаждение печи до начальной температуры, времени установления равновесия, ввод пробы и запуск системы, анализ и время удержания окончательной температуры.

9.1.2 После проверки хроматографа на соответствие эксплуатационным требованиям необходимо запрограммировать температуру колонки до максимальной и удерживать ее в течение определенного времени. Затем, следя протоколу последовательности анализа, следует охладить колонку до начальной стартовой температуры.

9.1.3 Во время охлаждения колонки и установления равновесия необходимо подготовить систему интегратора/компьютера для приема данных. При удержании или при градуировке чувствительности детектора следует использовать режим обнаружения пиковых значений. Для определения проб и компенсирования базовой линии следует использовать режим пространственного среза интеграции. Рекомендованная скорость среза по данному методу составляет 1 Гц (1 срез в минуту).

9.1.4 В установленное время необходимо ввести градуировочную смесь или пробу в хроматограф, либо не производить ввод (холостая базовая линия). Во время ввода следует запустить временной цикл хроматографа и режим приема данных интегратором/компьютером. Необходимо соблюдать данный порядок последовательности анализов для всех дальнейших анализов, холостых проб и градуировок.

### 9.2 Конфлюэнтный анализ базовой линии

Конфлюэнтный (холостой) анализ базовой линии необходимо проводить не менее одного раза в день, используя технику отбора проб, за исключением тех дней, когда не производился ввод проб в прибор.

**ПРИМЕЧАНИЕ** Холостой анализ необходим по причине роста хроматографической базовой линии при приближении к максимальной температуре колонки. На устойчивость базовой линии влияют: протекание колонки, протекание мембранны, контроль температуры детектора, устойчивость газа-носителя и газа-детектора, утечки, отклонения контрольно-измерительных приборов.

Отнимите результаты холостого анализа от результатов анализа пробы и удалите из хроматограммы все данные, содержащие слои без проб.

**ПРИМЕЧАНИЕ** Холостой анализ необходим во время обычного случая подъема базовой линии хроматографа в связи с максимальной температурой колонки. На стабильность базовой линии влияют следующие факторы: расплывание диафрагмы, контроль температуры детектора, неизменяемость потоков газа в детекторе, неизменяемость потока газа носителя/газа детектора, утечка и дрейф показания приборов.

Необходимо периодически проводить холостые анализы для фиксации показаний устойчивости базовой линии.

### 9.3 Сравнение времени удержания с градуированной кривой точек кипения

9.3.1 Анализ времени удержания в сравнении с градуированной кривой точек кипения должен проводиться, как минимум, каждый раз при проведении испытаний.

## СТ РК ИСО 3924-2011

Необходимо ввести соответствующее количество (от 0,2 мкл до 2,0 мкл) градуировочной смеси в хроматограф в соответствии с протоколом последовательности анализа.

9.3.2 Необходимо подготовить таблицу со шкалой градуировки на основе результатов анализа градуировочной смеси путем записи времени удержания и обычной температуры точек кипения для каждого из компонентов смеси. Точки кипения температур алканов указаны в Таблице 1.

9.3.3 Необходимо нанести на диаграмму время удержания каждого пикового значения в сравнении с соответствующей температурой точки кипения для данного компонента. Кривая градуировки показана на Рисунке 3.

9.3.4 Следует убедиться, что точки опоры градуированной кривой охватывают диапазон при высокой и низкой температуре точек кипения пробы. В идеале, градуированная кривая времени удержания должна быть линейной относительно кривой температуры точек кипения пробы, но использование хроматографа таким образом, чтобы кривая устранилась полностью, является нецелесообразным.

**ПРИМЕЧАНИЕ** Большая вероятность отклонения от линейности связана с алканами с низкими точками кипения, которые относительно быстро извлекаются в колонке из абсорбента и имеют большое различие в температурах точек кипения. Чем ниже температура начала кипения пробы, тем ниже исходная точка анализа.

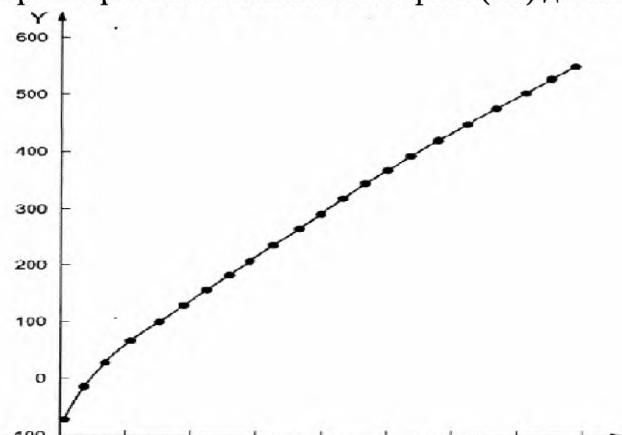
## 9.4 Анализ стандартной пробы

9.4.1 Стандартная пробы (5.5) применяется для верификации хроматографического и вычислительного процессов.

В качестве стандартной пробы может использоваться вторичный эталонный материал при условии, что он соответствует следующим критериям:

а) основные свойства и диапазон кипения вторичного эталонного материала аналогичны с основными свойствами и диапазону анализируемой пробы;

б) в качестве значений распределения точек кипения вторичного эталонного материала необходимо брать средние значения анализа вторичного эталонного материала, при котором первичный эталонный материал (5.5) достигает нормы.



X - время удержания, мин.;  
Y - точка кипения, °C

Рисунок 3 – Типичная градуированная кривая

9.4.2 Во время проведения испытаний необходимо проводить анализ основной стандартной пробы (5.5) или вторичного эталонного материала не менее одного раза в день. Проводите анализ стандартной пробы в соответствии с протоколом последовательности анализов согласно 9.1. Соберите данные пространственного разрешения и подготовьте отчет о распределении точек кипения в соответствии с 12.1.

9.4.3 Результаты анализа стандартной пробы (5.5) (можно использовать производственную партию 1 или 2) не должны отклоняться от значений, указанных в Таблице 4, более чем на допустимый диапазон, определенный воспроизводимостью, указанной в 13.3.

**Таблица 4 –Значения температуры для газойля №1 по ASTM**

<b>Восстановленный процент</b>	<b>Температура, °C</b>	
	<b>Производственная партия 1</b>	<b>Производственная партия 2</b>
a	114	115
5	143	151
10	169	176
15	196	201
20	221	224
30	258	259
40	287	289
50	312	312
60	332	332
70	354	354
80	376	378
90	404	407
95	425	428
b	475	475

<sup>a</sup> - температура начала кипения  
<sup>b</sup> - температура конца кипения

## 10 Процедура выполнения анализа

### 10.1 Подготовка пробы

10.1.1 Количество введенной пробы не должно перегружать стационарную фазу емкости колонки и превышать линейный диапазон детектора.

**ПРИМЕЧАНИЕ** Проба с узким диапазоном пределов кипения требует вливания меньшего количества, чем проба с широким диапазоном пределов кипения.

10.1.2 Объем неподвижной фазы колонки может измеряться на основе хроматограммы градуировочной смеси (5.4). Для вычисления максимального объема компонента, который может выдержать неподвижная фаза без перегрузки, можно вводить различные объемы градуировочной смеси согласно 8.5. Следует записать пиковую высоту данного количества пробы. Максимальная интенсивность сигнала пробы не должна превышать данную пиковую высоту.

## **СТ РК ИСО 3924-2011**

10.1.3 Пробы с низкой вязкостью должны вводиться в неразбавленном виде с использованием шприца при температуре окружающей среды. Пробы, которые слишком вязки или воскообразны, могут разбавляться сероуглеродом с применением шприца.

10.1.4 Стандартные вводимые объемы проб показаны Таблицах 5 и 6.

**Таблица 5 – Стандартные вводимые объемы проб для насадочных колонок**

<b>Загрузка неподвижной среды, %</b>	<b>Количество чистой пробы, мкм</b>
10	1,0
5	0,5

**Таблица 6 – Стандартные вводимые объемы проб для капиллярных колонок**

<b>Толщина пленки, мкм</b>	<b>Количество проб без примеси, мкл</b>
от 0,8 до 1,5	от 0,1 до 0,2
от 1,8 до 3,0	от 0,1 до 0,5
от 3,0 до 5,0	от 0,2 до 1,0

## **10.2 Анализ проб**

Используя протокол последовательности анализа согласно 9.1, следует ввести определенное количество пробы в газовый хроматограф. Во время введения необходимо запустить временный цикл хроматографа и режим получения данных с интегратора/компьютера.

## **11 Расчеты**

11.1 Необходимо откорректировать площадь пика пробы для детектора путем вычитания площадей пиков каждого холостого анализа. Во время работы следует суммировать полученные площади пиков для получения площади с кумулятивной активностью для каждого интервала времени.

11.2 Следует записать площадь с кумулятивной активностью в базовой точке линии хроматографа, которая становится устойчивой в конце первого запуска. Необходимо двигаться обратно вдоль хроматографа до тех пор, пока кумулятивная область не станет равна 99,5 % от всей площади и отметить данную точку как точку конца кипения.

**ПРИМЕЧАНИЕ** Определение точки конца кипения может быть наиболее трудным этапом настоящего метода. Некоторые пробы имеют очень длинные хвостовые области в виду постепенного понижения тяжелых материалов в хроматографе. Данный факт вкупе с природной тенденцией повышения базовой линии хроматографии в конце прогона по причине протекания мембранны и/или колонки и/или извлечения из абсорбента тяжелых компонентов предыдущих проб может препятствовать возвращению хроматографа точно в оригинальную базовую линию, установленную до температуры начала кипения проб. Таким образом, наиболее подходящей процедурой является проверка каждый раз ближе к концу прогона площадей пиков для определения точки, в которой частота изменения хроматографического сигнала достигают постоянной низкой величины, менее 0,00001 % от общей площади пика в секунду.

11.3 Следует вести наблюдение за площадью распространения пробы от начала прогона до начала функционирования, при котором область с кумулятивной активностью должна быть равна 0,5 % от всей площади и отметить эту точку как начало кипения. Если

сероуглерод используется как растворитель, то в расчетах изменение его свойств должно быть проигнорировано.

11.4 Необходимо при каждом временном интервале отделить область с кумулятивной активностью в интервале между началом кипения и концом кипения от всей площади распространения пробы и умножить на 100 для получения процентного состава совокупной площади.

11.5 Следует записать в таблицу площадь с кумулятивной активностью в процентах, полученных при каждом интервале и в конце интервала времени удержания. Необходимо определить время удержания от 1 % до 99 %, при необходимости используя линейную интерполяцию.

11.6 Для каждого процентного состава и его сопутствующего времени удержания, следует определить соответствующую температуру кипения для шкалы градуировки (см. 9.3.2). Необходимо использовать линейную интерполяцию между точками на графике.

## 12 Отображение результатов

12.1 Необходимо предоставить отчет по температурным пределам с точностью до 0,5 °C в интервале между 1 % и 99 %, а также в точках начала и конца кипения.

12.2 Если график кривой распределения точек кипения необходим, должна использоваться бумажная лента с дробным делением и следует на ней отметить каждую точку кипения соответствующего процентного соотношения. Необходимо отметить точку ТНК при 0 % и точку ТКК при 100 % и нарисовать кривую, соединяя точки.

## 13 Погрешность результатов

### 13.1 Общие сведения

Величина погрешности, установленная в результате межлабораторного испытания в соответствии с ISO 4259, приведена в 13.2 и 13.3.

### 13.2 Повторяемость

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами, полученными одним и тем же оператором на одном и том же аппарате при постоянных условиях с идентичным материалом, при нормальном и правильном выполнении метода испытания может превышать значения, приведенные в Таблице 7, только в одном случае из двадцати.

**Таблица 7 – Значения повторяемости**

Процент восстановленный, %	Повторяемость, °C
б	0,011 $X^a$
5	0,003 2 ( $X + 100$ )
от 10 до 40	0,8
от 50 до 90	1,0
95	1,2
с	3,2

Таблица 7 (продолжение)

Процент восстановленный, %	Повторяемость, °C
<sup>a</sup> - X - средняя величина двух результатов, °C; <sup>b</sup> - температура начала кипения; <sup>c</sup> - температура конца кипения.	

### 13.3 Воспроизводимость

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами, полученными различными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном материале, в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода может превышать значения, приведенные в Таблице 8, только в одном случае из двадцати.

Таблица 8 – Значения воспроизводимости

Процент восстановленный, %	Воспроизводимость, °C
<sup>b</sup>	0,066 X <sup>a</sup>
от 5 до 20	0,015 (X+100)
30	0,013 (X+100)
от 40 до 90	4,3
95	5,0
<sup>c</sup>	11,8

<sup>a</sup> - X - средняя величина двух результатов, °C;  
<sup>b</sup> - температура начала кипения;  
<sup>c</sup> - температура конца кипения.

### 14 Отчет испытания

Если требуется отчет, то он должен содержать следующую информацию:

- а) ссылка на данный стандарт;
- б) вид и полная идентификация тестовой продукции;
- в) результат испытания;
- г) любое отступление от стандарта по соглашению или в иных оговоренных случаях;
- д) дата испытания.

**Приложение А**  
**(информационное)**

**Расчет эквивалентных данных ISO 3405**

**A.1 Общие положения**

Корелляционная модель анализа распределения пределов кипения на газовом хроматографе, описанная в настоящем стандарте, представлена для расчетов данных, эквивалентных ISO 3405.

Корелляционная модель может быть применена только для дизеля и реактивного топлива, за исключением биодизеля, при необходимости придерживаясь проб в соответствии с Разделом 7.

Корелляционная модель утверждена анализом процедуры несоответствия согласно ISO 4259.

При использовании настоящего приложения могут быть получены допустимые данные, эквивалентные данным ISO 3405.

**A.2 Процедура**

Эквивалентные данные ISO 3405 рассчитываются из данных, полученных методом настоящего стандарта, используя Формулу (A.1) и коэффициентов, указанных в Таблице A.1.

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

где  $t_n$  - температура n-ой точки кипения в соответствии с ISO 3405;

$a_i$  - значение i-го коэффициента по Таблице A.1;

$T_n$  - температура n-ой точки кипения, в соответствии с настоящим стандартом.

**A.3 Обоснование метода**

Корелляционная модель основана на данных, полученных из 46 проб топлива для реактивных двигателей и 39 проб дизельного топлива, проанализированных с помощью методов в соответствии с требованиями ISO 3405 и настоящим стандартом. Для нахождения коэффициентов восстановления на основе корелляционной модели должен применяться регрессионный анализ. Модель погрешности определяется методом двойной проверки в соответствии с ISO 4259, основанных на данных, полученных из 5 проб топлива для реактивных двигателей и 6 проб дизельного топлива, которые были проанализированы 38 вспомогательными лабораториями с помощью метода, приведенного в настоящем стандарте и 201 лабораторией с помощью метода согласно ISO 3405.

В ходе коррекции результатов с помощью корелляционной модели получена новая матрица корреляции, приведенная в Таблице A.1.

Оба метода являются верными для нахождения отличий между пробами.

**Таблица А.1 – Коэффициенты корреляции**

<b>t<sub>n</sub>, %</b>	<b>a<sub>0</sub></b>	<b>a<sub>1</sub></b>	<b>a<sub>2</sub></b>	<b>a<sub>3</sub></b>	<b>T<sub>n</sub></b>		
<sup>a</sup>	25,351	0,32216	0,71187	-0,04221	T <sub>THK</sub>	T <sub>5</sub>	T <sub>10</sub>
5	18,822	0,06602	0,15803	0,77898	T <sub>THK</sub>	T <sub>5</sub>	T <sub>10</sub>
10	15,173	0,20149	0,30606	0,48227	T <sub>5</sub>	T <sub>10</sub>	T <sub>20</sub>
20	13,141	0,22677	0,29042	0,46023	T <sub>10</sub>	T <sub>20</sub>	T <sub>30</sub>
30	5,7766	0,37218	0,30313	0,31118	T <sub>20</sub>	T <sub>30</sub>	T <sub>50</sub>
50	6,3753	0,07763	0,68984	0,18302	T <sub>30</sub>	T <sub>50</sub>	T <sub>70</sub>
70	-2,8437	0,16366	0,42102	0,38252	T <sub>50</sub>	T <sub>70</sub>	T <sub>80</sub>
80	-0,21536	0,25614	0,40925	0,27995	T <sub>70</sub>	T <sub>80</sub>	T <sub>90</sub>
90	0,09966	0,24335	0,32051	0,37357	T <sub>80</sub>	T <sub>90</sub>	T <sub>95</sub>
95	0,89880	-0,09790	1,03816	-0,00894	T <sub>90</sub>	T <sub>95</sub>	T <sub>TKK</sub>
<sup>b</sup>	19,444	-0,38161	1,08571	0,17729	T <sub>90</sub>	T <sub>95</sub>	T <sub>TKK</sub>

—

<sup>a</sup> - температура начала кипения;  
<sup>b</sup> - температура конца кипения.

**A.4 Степень точности и погрешности**

Основываясь на несущественном различии метода, можно допустить, что воспроизводимость конвертируемых данных в эквивалентные хроматографические данные, описанные в ISO 3405, равнозначна воспроизводимости данных газовой хроматографии.

Воспроизводимость метода после преобразования данных настоящего стандарта в данные, эквивалентные ISO 3405, указана в Таблице А.2

**Таблица А.2 – Воспроизводимость метода**

<b>t<sub>n</sub></b>	<b>THK</b>	<b>5 %</b>	<b>10 %</b>	<b>20 %</b>	<b>30 %</b>	<b>50 %</b>	<b>70 %</b>	<b>80 %</b>	<b>90 %</b>	<b>95 %</b>	<b>TKK</b>
R <sup>a</sup>	13,71	11,80	10,73	8,83	7,39	6,96	7,03	7,62	8,85	17,32	12,94

<sup>a</sup> - R – воспроизводимость, выраженная в °C

**Приложение В**  
**(информационное)**

**Метод ускоренного анализа**

**B.1. Общие положения**

Метод, описанный в настоящем стандарте, широко используется. Необходимо ввести более быстрый аналитический метод. Возможно уменьшение времени проведения анализа в 5 раз без инструментальной адаптации. Настоящее приложение описывает метод, при котором время анализа, равное 40 минутам, будет уменьшено до 10 минут. Данный метод относится к ускоренному анализу.

Существует также метод имитированной дистилляции, который представим в виде отчета, для которого время анализа составляет менее 2 минут. Такой метод основывается на ускоренном анализе, и не описывается в настоящем приложении.

Согласно [2] исследовательский отчет со вспомогательными данными является доступным.

**B.2 Процедура**

B.2.1 Размеры колонки, необходимые для уменьшения времени ускоренной процедуры, описаны в 8.2, кроме случая со значением 35 °C/мин. Таблица B.1 описывает стандартные эксплуатационные условия ускоренного анализа.

**Таблица B.1 – Стандартные размеры колонки для ускоренного анализа**

Длина колонки, м	10
Внутренний диаметр колонки, мм	0,53
Неподвижная среда	HP-1
Толщина неподвижной среды, мкм	0,88
Транспортирующий газ	Гелий
Расход транспортирующего газа, миллиметры в минуту	26
Температура начала кипения, °C	40
Температура конца кипения, °C	360
Уровень программирования, °C/мин	35
Детектор	FID
Температура детектора, °C	360
Начальная температура инжектора, °C	100
Уровень программирования инжектора, °C/мин	35
Окончательная температура инжектора, °C	360
Количество пробы, мкл	0,1
Концентрация пробы	Без примеси

**B.3 Согласование**

Испытание метода, приведенного в настоящем стандарте (стандартная процедура), было проведено на 40 аппаратах и испытание ускоренной процедуры на 26 аппаратах. Существенного отклонения при сравнении методов найдено не было [2].

**B.4 Степень точности и отклонение**

Значения повторяемости установлены в соответствии с Таблицей 7 согласно [2]. Значения воспроизводимости установлены в соответствии с Таблицей 8 согласно [2].

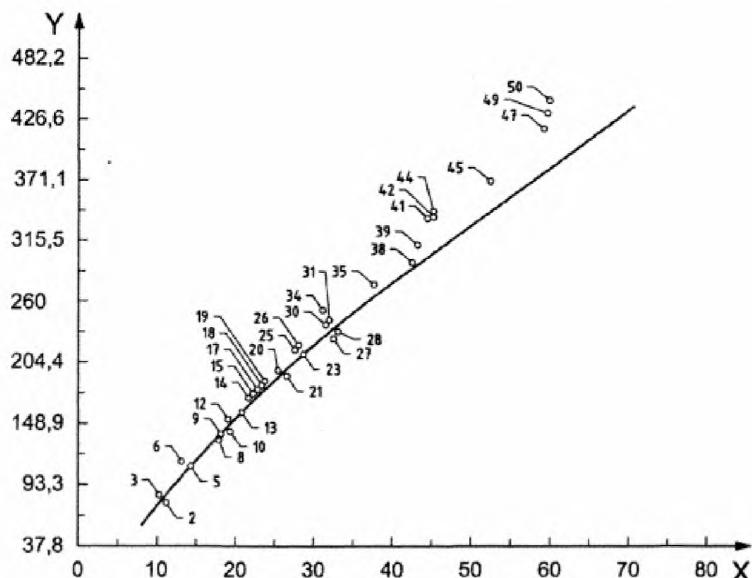
В сравнительных исследованиях не было найдено ни одного существенного отклонения между стандартной и ускоренной процедурой [2]. Если ускоренная процедура выполняется, то должен быть проанализирован основной стандартный материал (5.5) таким образом, чтобы можно было проверить отклонение.

**Приложение С**  
*(информационное)*

**Точки кипения циклических алканов**

C.1 Имеется отклонение на графике, отображающем зависимость точек кипения от времени удержания определенной смеси высококипящего полициклического типа. При сравнении времени удержания данных смесей со временем удержания алканов, эквивалентных атмосферным точкам кипения, наблюдаются циклические соединения алканов, прежде временно извлеченных из силиконовых резиновых колонок. Градуированная кривая для алканов из 36 смесей, кроме п-алканов, начертанных вдоль градуированной кривой, представлена на Рисунке С.1. Идентификация смеси, соответствующая пронумерованным точкам, представлена в Таблице С.1.

При использовании колонки с содержанием разных процентных значений неподвижных проб при различных температурах, наклон и траектория кривой п-алканов (сплошная линия на графике) остаются прежними. Отклонения перегонки точек кипения от кривой, от истинных значений точек кипения приведены в Таблице С.2. Отклонения в точках при давлении, равном 1,333 кПа, но не равном 101,325 кПа, также вводятся в таблицу. Очевидно, что отклонение гораздо меньше при давлении 1,333 кПа. Это отображает данные по дистилляции, произведенные газовым хроматографом, близкие данным вакуумной дистилляции при пониженном давлении. Существует очевидное различие давления пара по отношению к температурным кривым смесей полициклического типа, не имеющей прежнего наклона, как для п-алканов.



X - время удержания, мин;  
Y - точка кипения, °C.

**Рисунок С.1 –Время удержания точек кипения для нескольких смесей полициклического типа с высокой температурой кипения**

**Таблица С.1 – Идентификация смеси, соответствующая пронумерованным точкам на Рисунке С.1**

<b>Номер точки на Рисунке С.1</b>	<b>Точка кипения, °C</b>	<b>Смесь</b>
2	80	бензол
3	84	тиофен
5	111	толуол
6	116	пиридин
8	136	2,5-диметилтиофен
9	139	1,4-диметилбензол
10	143	дипропилсульфид
12	152	изопропилбензол
13	159	трансгексагидроиндан
14	171	додец-1-ен
15	173	сек – бутил бензол
17	178	2,3-дигидроинден
18	183	бутилбензол
19	186	транс-декалин
20	194	цис-декалин
21	195	дипропилсульфид
23	213	додец-1-ен
25	218	нафталин
26	221	2,3-бензотиофең
27	227	диамилсульфид
28	234	1,3,5 – три-изопропилбензол
30	241	2-метилнафталин
31	245	1-метилнафталин
34	254	индол
35	279	аценафтэн
38	298	децил бензол
39	314	октадең-1-ен
41	339	фенантрен
42	342	антрацен
44	346	акридин
45	395	пирен
47	424	трифенилен
49	438	нафтацен
50	447	хризен

**Таблица С.2 – Смещения от истинной точки кипения (ИТК)  
в соответствии с настоящим стандартом**

<b>Смесь</b>	<b>ИТК</b>	<b>Отклонения от ИТК</b>	
	<b>°С при 101,325 кПа</b>	<b>°С при 101,325 кПа</b>	<b>°С при 1,333 кПа</b>
бензол	80	+4	-2
тиофен	86	+4	+1
толуол	111	+2	-1
1,4-диметилбензол	139	0	+2
додецил-1-ен	213	0	0
нафталин	218	-12	-4
2,3-бензотиофең	221	-13	0
2-метилнафталин	241	-12	-2
1-метилнафталин	245	-12	-5
дибензотиофең	332	-32	--6
фенантрен	339	-35	-8
антрацен	342	-36	-8
пирен	395	-48	-16
хризен	447	-60	<sup>a</sup>

\* - нет данных при 1,333 кПа для хризена

С.2 Настоящее несоответствие не приводит к ошибке по сравнению с лабораторной дистилляцией, так как в таких процедурах при защите от трещин на пробе в верхней части колонки при температуре 260 °С давление уменьшается. Таким образом, дистилляционные данные подвергаются воздействию некоторых отклонений, фиксированные газовым хроматографом. Сравнение данных, полученных из истинной точки кипения дистилляции с полученной имитированной дистилляцией газового хроматографа на трех высококипящих нефтяных фракциях показано в Таблице С.3. Истинные точки кипения дистилляции были сделаны с помощью вращающихся пластинок ленточных колонок при давлении 0,133 кПа.

С.3 Некондиционная нефть содержит высокий процент полициклических ароматических соединений и высокосернистый газойль кокса, включающий сернистые соединения кольцевого типа и комплекс олеиновых видов.

**Таблица С.3 – Дистилляция тяжелого газойля**

<b>Масса %</b>	<b>Чистый газойль</b>		<b>Высокосернистый газойль коксования</b>		<b>Некондиционная нефть</b>	
	<b>ИТК, °C</b>	<b>GC<sup>a</sup>, °C</b>	<b>ИТК, °C</b>	<b>GC<sup>a</sup>, °C</b>	<b>ИТК, °C</b>	<b>GC<sup>a</sup>, °C</b>
IB	230	215	223	209	190	176
10	269	263	274	259	318	302
20	304	294	296	284	341	338
30	328	321	316	312	357	358
40	343	348	336	344	377	375
50	367	373	356	364	390	391
60	394	398	377	386	410	409
70	417	424	399	410	425	425
80	447	451	427	434	445	449

Таблица С.3 (*продолжение*)

Масса %	Чистый газойль		Высокосернистый газойль коксования		Перелитая нефть	
	ИТК, °C	GC <sup>a</sup> , °C	ИТК, °C	GC <sup>a</sup> , °C	ИТК, °C	GC <sup>a</sup> , °C
90	-	448	462	467	-	469
95	-	511	482	494	-	492
100	-	541	-	-	-	541

<sup>a</sup> - точка кипения, установленная газовым хроматографом в соответствии с настоящим стандартом

### Библиография

[1] API Project 44, Report, October, 1972 (Проект 44 API, Отчет, октябрь, 1972).

[2] EI Research Report IP 406, Determination of boiling range distribution of distillates and lubricating oil – Gas chromatography method – Precision Evaluation in IP 406, available from the Energy Institute, 61 New Cavendish Street, London W1G 7 AR, United Kingdom (EI Исследовательский отчет IP 406, Определение распределения диапазона кипения продуктов дистилляции и смазочного материала. Метод газового хроматографа. Точная оценка в IP 406 доступный в Институте Энергетики).

Приложение Д.А  
(информационное)

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

Обозначение и наименование международного стандарта, международного документа	Степень соответствия	Обозначение и наименование государственного стандарта
ISO 3170:2004 Petroleum liquids – Manual sampling (Нефть и нефтепродукты. Ручные методы отбора проб)	IDT	СТ РК ИСО 3170-2006 Нефть и нефтепродукты. Ручные методы отбора проб
ISO 3171:1988 Petroleum liquids – Automatic pipeline sampling (Нефтепродукты. Жидкие углеводороды. Автоматический отбор проб из трубопроводов)	IDT	СТ РК ИСО 3171-2007 Нефтепродукты. Жидкие углеводороды. Автоматический отбор проб из трубопроводов
ISO 3405:2000 Petroleum products – Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure (Нефтепродукты. Метод определения фракционного состава при атмосферном давлении)	IDT	СТ РК ИСО 3405-2008 Нефтепродукты. Метод определения фракционного состава при атмосферном давлении
ISO 4259:2006 Petroleum products – Determination and application of precision data in relation to methods of test (Нефтепродукты. Определение и применение показателей точности методов испытаний)	IDT	СТ РК ИСО 4259-2008 Нефтепродукты. Определение и применение показателей точности методов испытаний

Басуга \_\_\_\_\_ ж. қол қойылды Пішімі 60x84 1/16  
Қағазы офсеттік. Қаріп түрі «KZ Times New Roman»,  
«Times New Roman»  
Шартты баспа табағы 1,86. Таралымы \_\_\_\_\_ дана. Тапсырыс \_\_\_\_\_

---

«Қазақстан стандарттау және сертификаттау институты»  
республикалық мемлекеттік кәсіпорны  
010000, Астана қаласы, Орынбор көшесі, 11 үй,  
«Эталон орталығы» ғимараты  
Тел.: 8 (7172) 79 33 24