ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҰЛТТЫҚ СТАНДАРТЫ

Сұйық мұнай өнімдері
Орташа айдандылардағы майлы қышқылдардың метил эфирлерінің мөлшерін анықтау
ИНФРАҚЫЗЫЛ СПЕКТРОМЕТРИЯ ӘДІСІ

Нефтепродукты жидкие
Определение содержания метиловых эфиров жирных кислот в средних дистиллятах
Метод инфракрасной спектрометрии

ҚР СТ EN 14078-2014

EN 14078-2014 «Liquid petroleum products. Determination of fatty acid methyl esters (FAME) in middle distillates by infrared spectroscopy method», (IDT)

Ресми басылым

Қазақстан Республикасы Инвестициялар және даму министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитеті (Мемстандарт)

Астана

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҰЛТТЫҚ СТАНДАРТЫ

Сұйық мұнай өнімдері

Орташа айдандылардағы майлы қышқылдардың метил эфирлерінің мөлшерін анықтау

ИНФРАҚЫЗЫЛ СПЕКТРОМЕТРИЯ ӘДІСІ

ҚР СТ EN 14078-2014

EN 14078-2014 «Liquid petroleum products. Determination of fatty acid methyl esters (FAME) in middle distillates by infrared spectroscopy method», (IDT)

Ресми басылым

Қазақстан Республикасы Инвестициялар және даму министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитеті (Мемстандарт)

Астана

Алғысөз

1 «Қазақстан метрология институты» республикалық мемлекеттік кәсіпорны, № 69 «Инфрақұрылымның инновациялық технологиялары» Стандарттау бойынша техникалық комитетімен «Техностандарт-НС» ЖШС базасында **ӘЗІРЛЕП ЕНГІЗІЛДІ**

2 Қазақстан Республикасы Инвестициялар және даму министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитеті Төрағасының 2014 жылғы 8 желтоқсандағы № 253-од бұйрығымен **БЕКІТІЛІП ҚОЛДАНЫСҚА ЕНГІЗІЛДІ**

3 Осы стандарт EN 14078-2014 «Liquid petroleum products. Determination of fatty acid methyl esters (FAME) in middle distillates by infrared spectroscopy method» сұйық мұнай өнімдері. орташа айдағыштарды майлы қышқылдардың метил эфирлерінің мөлшерін анықтау. Инфрақызыл спектрометрия әдісіне сәйкес

Осы стандарт негізделіп жасалған және сілтемелер берілген халықаралық стандарттардың ресми даналары Техникалық нормативтік құжаттардың бірыңғай мемлекеттік қорында бар

Ағылшын тіліндегі аудармасы (en)

Сәйкестік дәрежесі – біркелкі (IDT)

4 БІРІНШІ ТЕКСЕРУ МЕРЗІМІ **2019 жыл**
ТЕКСЕРУ КЕЗЕҢДІЛІГІ **5 жыл**

5 АЛҒАШ РЕТ ЕНГІЗІЛДІ

Осы стандартқа енгізілген өзгерістер туралы ақпарат «Стандарттау бойынша нормативтік құжаттар» сілтемесінде, ал өзгеріс мәтіні «Ұлттық стандарттар» ай сайынғы ақпараттық сілтемесінде жарияланады. Осы стандарт қайта қаралған (жойылған) немесе ауыстырылған жағдайда тиісті ақпарат «Ұлттық стандарттар» ақпараттық сілтемесінде жарияланады

Осы стандарт Қазақстан Республикасы Инвестициялар және даму министрлігі Техникалық реттеу және метрология комитетінің рұқсатынсыз ресми басылым ретінде Қазақстан Республикасы аумағында толықтай немесе бөлшектеліп басылып шығарыла, көбейтіле және таратыла алмайды

ҚАЗАҚСТАНРЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҰЛТТЫҚ СТАНДАРТЫ

Сұйық мұнай өнімдері
Орташа айдандылардағы майлы қышқылдардың метил эфирлерінің мөлшерін анықтау
ИНФРАҚЫЗЫЛ СПЕКТРОМЕТРИЯ ӘДІСІ

Енгізілген күні 2016-01-01

1Қолданылу саласы

Бұл стандарт орташа инфрақызылдағы инфрақызыл (бұдан әрі ИҚ) спектрометрия арқылы дизельдік жанармай немесе қазандық отынының құрамындағы майлы қышқылдардың метил эфирлерінің (бұдан әрі FAME) мөлшерін анықтайтын сынақ әдістерін орнатады. Бұл аймақ келесі үш өлшеу диапазонына таралады:

- А диапазоны: FAME концентрациясы үшін 0,05% (V/V)-дан-3% (V/V)-ға жуық;
- В диапазоны: FAME концентрациясы үшін 3% (V/V)-дан - 20% (V/V) -ға жуық;
- С диапазоны:FAME концентрациясы үшін 20 % (V/V) -дан - 50 % (V/V) -ға жуық.

FAME-нің жоғарырақ концентрациясы езу барысында талдана алады.

Бұл сынақ әдісі еуропалық спецификацияға EN 14214 сай құрамында FAME-ді қамтитын үлгілермен қолданыста тексерілді. Сенімді сандық нәтижелерді тек үлгілер басқа интерференцияланған компоненттердің, әсіресе FAME сандық талдауында қолданылатын спектральды аймақта жұтылу сызығы бар күрделі эфирлердің, едәуір мөлшерін қамтымаған жағдайда ғана алуға болады. Бәлкім, бұл сынақ әдісі осындай интерференцияланған компоненттердің бар болған жағдайында жоғарырақ нәтижелер беретін болады.

Ескертулер

1 Бұл стандартта % (V/V) өлшеу бірлігін өнімнің көлем үлесін белгілеу үшін қолданады.

2 Г/л-мен белгіленген мөлшерді % (V/V) мөлшеріне аудару үшін қалыптасқан, белгіленген тығыздық мөлшерін (FAME 883,0 кг/мз) қолданады.

Бұл стандартты қолдану барысында қауіпті материалдар және жабдықтар қолданылуы мүмкін. Бұл стандарт қолданылуына байланысты барлық қауіпсіздік мәселелерін қарастыруды ескермейді.

Қауіпсіздік техникасымен және денсаулық қорғаумен қамтамасыз ететін шараларды анықтау және белгілеу, сондай-ақ, стандарттың қолданылу шегін анықтау жауапкершілігін қолданушы көтереді.

2 Нормативтік сілтемелер

Бұл стандартты қолдану үшін келесі сілтемелі құжаттар қажет:

EN 14214 «Іштен жанатын қозғалтқыштарға арналған жанар майлар - дизельдік қозғалтқыштарға арналған Майлы қышқылдардың метил эфирлері (FAME) –Талаптар мен сынақ әдістері».

EN ISO 3170 «Сұйық мұнай өнімдері.Сынамаларды қолмен іріктеу әдістері (ISO 3170)».

EN ISO 3171 «Сұйық мұнай өнімдері. Құбыр сынамаларын автоматты іріктеу (ISO 3171). Іштен жанатын қозғалтқыштарға арналған жанар майлар - дизельдік қозғалтқыштарға арналған».

ЕСКЕРТПЕ Осы стандартты пайдаланған кезде сілтеме стандарттар ағымдағы жылдағы жай-күйі бойынша жыл сайын басылып шығарылатын «Стандарттау жөніндегі нормативтік құжаттар» ақпараттық сілтемесі бойынша және ағымдағы жылда жарияланған тиісті ай сайын басылып шығарылатын ақпараттық сілтемелер бойынша тексерген дұрыс. Егер сілтеме құжат ауыстырылса, (өзгертілсе), онда осы стандартты пайдаланған кезде ауыстырылған (өзгертілген) стандартты басшылыққа алу керек. Егер сілтеме құжат ауыстырусыз жойылса, онда оған сілтеме берілген ереже осы сілтемені қозғамайтын бөлікте қолданылады.

3 Әдістің мәні

Тиісінше циклогексанмен сұйылтылған, орташа ИҚ-аймағында сыналып отырған сынама бөлігінің жұтылу спектрін жазады. Күрделі эфирлердің жұтылу аймағы үшін қалыптының шыңның максимумында жұтылуын өлшейді, шамамен (1745 ± 5) $см^{-1}$диапазонында. Бастапқыда, бөліктеу және мәліметтерді бағалау FAME граммдары/литрге есебінен жүзеге асырылады. FAME граммдары/литрді (г/л) "% (*V/V*)" есептеме өлшеміне айналдыру үшін 883,0 кг/$м^3$(15 °С-те)-ке тең белгіленген тығыздық мөлшері қолданылады.

Үш өлшеу диапазоны таңдап алынды (А, В немесе С), олар үшін сұйылтуға және бөліктеуге арналған арнайы түзетулерді сақтау қажет. Өлшеуді А диапазонына және сынақ кюветінің ұзындығы қысқарақ жолына, сонымен қатар В және С диапазондары үшін сәйкесінше сұйылтусыз өткізу қажет. Сондай-ақ, төменгі анықтау диапазоны күрделі болып табылады; барлық келесі бөлшектер қандай да бір қателіксіз немесе кейбір бөлшектерді толықтырусыз пакет түрінде сақталуы тиіс. Бұл - айналма сынақтар арқылы анықталатын, А диапазонының жақсартылған дәлдіктегі мәліметтерін ұстанудың жалғыз амалы. Жұтылу сызығының шыңының максимумында

өлшенген оптикалық тығыздық негізінде, құрамында FAME-нің белгілі мөлшері бар, эталонды ерітінділерден алынған калибрлік атқарым арқылы FAME-нің құрамын өлшейді.

4 Реактивтер және материалдар

4.1 Бөліктеу үшін FAME, FAME EN 14214-ке сәйкес.

4.2 Сұйылтуға еріткіш ретінде және фондық спектрді өлшеу үшін анықтамалық материал ретінде FAME-сіз орташа айдағыш. Сонымен қатар, үлгі түріне лайықты (дизельдік жанармай немесе іштен жылытуға арналған пеш жанармайы) орташа айдағыш, барынша спектральды декомпенсациядан құтылу мақсатында, А диапазоны үшін қолданылуы мүмкін. Бұл мәнмәтіндегі «FAME-сіз» қасиеті ИҚ сигналы диапазонындағы (FAME-ге әдеттегі) жұтылу сызығы жоқ орташа айдағыштар деген мағынаны береді.

4.3 Этанол, н-пентан немесе циклогексан секілді тазартуға арналған еріткіштер.

5 Аппаратура

5.1 Қуат себетін немесе толқынды сандар диапазонында жұмыс істей алатын, шамасы 400 $см^{-1}$-ден 4000 $см^{-1}$-ге жуық, интерферометрикалық типтегі, 0,1-ден 1,1-ге дейінгі жұтылу диапазонында сызықтық жұтылуы бар және ең төменгі рұқсаты 4 $см^{-1}$-ге дейін болатын инфрақызыл спектрометр.

5.27.1-де көрсетілгендей, қолданылған өлшем диапазондарына байланысты кюветтерді таңдау және өңдеу үшін қосымша нұсқаулықтары бар, оптикалық жолының ұзындығы нақты белгілі KBr, NaCl, немесе CaF_2 - дан жасалған кювет.

Мысал - Оптикалық жолының ұзындығы 0,5 мм кюветті қолданғанда, концентрациясы 3 г/л (0,34%)FAME ерітіндісінің максималды шыңы 1745 $см^{-1}$- ге жуық болғанда, оптикалық тығыздығы 0,4-ке жуық болуы тиіс.

6 Сынақтарды іріктеу

Сынақтарды іріктеу EN ISO 3170 немесе EN ISO 3171-ге сай және/немесе ұлттық стандарттардың талаптарына сай, немесе зерттеліп жатқан өнімді іріктеу ережелеріне сай жүзеге асырылады. Егер үлгілер дереу тестіленбесе, олар салқын әрі қараңғы жерде, тығыз жабулы күйде сақталулары тиіс.

7 Сынақты өткізу

7.1 Кюветті іріктеу және өңдеу

Кювет жолының ұзындығы (5.2) сигналдың қажетті таза қарқындылығына қол жететіндей таңдалуы керек (кем дегенде, үтірден кейін екі белгі, А.1 кестесіндегі белгіленген кюветтерді қараңыз).Сонымен қатар, сигналдың қарқындылығы сызықтық детектор диапазоны ішінде болуы тиіс.

А, В немесе С диапазонына байланысты нақты түзетулер қажет (А.1 кестесінде келтірілген ұсыныстарды қараңыз):

- А диапазоны: жолдың ұзындығы барынша ұзақ және өлшемдерді сұйылтусыз жасаған дұрыс;
- В диапазоны: жолдың ұзындығы қысқарақ және сұйылту FAME –нің болжалды құрамына бейімделген;
- С диапазоны: жолдың ұзындығы қысқарақ және сұйылту FAME –нің болжалды құрамына бейімделген В диапазонына қарағанда жоғарырақ.

Жолдың ұзындығы мәлім немесе нақты анықталған болуы тиіс. Егер ол ұзақ мерзім бойы қолданылса, оны жиірек тексеруден өткізіп тұру керек. Әр қолданылған кювет үшін, әр өлшеу диапазонының басқа өлшеу параметрлерін сақтай отырып, арнайы және дербес бөлікте жасалады. Бір бөліктеуде бірнеше немесе әр түрлі кюветтерді қолдануға болмайды.

Дәл сол кювет үлгіні бөліктеп өлшеуге қолданыла алады. Пайдаланыстағы кюветке тек нақты анықталған жол ұзындығы қолданылады; кесімді мәліметтер (жолдың кесімді ұзындығы, таңбалау, кернегіштердің кесімді мәліметтері немесе т.с.с.) тиісті бақылаусыз немесе түзету шараларысыз қолданылмауы тиіс.

Егер суға сезімтал жасушалар пайдаланылса, жолдың ұзындығы жиірек тексерілуі қажет. Егер жол ұзындығы өзгерсе, қайтадан жол ұзындығы анықталуы тиіс және бөліктеу жүзеге асырылуы тиіс.

7.2 Кюветтерді тазарту

Әр өлшеуден кейін кювет еріткіштің көмегімен мұқият тазартылуы керек (4.3). Бұл құрамында FAME мөлшері көп үлгілерді өлшегеннен кейін әсіресе маңызды және құрамында FAME мөлшері аз үлгілерді өлшеуге дайындық кезінде төтенше маңызды. Кювет FAME–сіз орташа айдағышпен (4.2) бірнеше рет жуу арқылы тазартылуы мүмкін.

Аса тұрақты жағдайларда тазарту үшін циклогексан (бірақ бөліктеу немесе сұйылту мақсатымен емес) қолданылуы мүмкін, сондай-ақ келесі баламалы тазарту рәсімінде:

a) 5 мл n-пентанын екі рет жуу;

b) 5 мл этанолды (таза) бір рет жуу;

c) Тағы бір рет 5 мл n-пентанын жуу және лайықты жабдықпен құрғату

Кюветтің тазалығы күмән туғызатын жағдайда FAME-сіз үлгінің эталонды спектрі тіркеліп күмәнді тудыратын нәрсеге тексерілуі тиіс. Спектр 1745 $см^{-1}$диапазонындағы сигналдарды көрсетпеуі тиіс.

7.3 Жол ұзындығын таңдау

7.3.1 А спектрі

Жол ұзындығы үлкен кюветтер (мысалы,дәлдігі 0,01 мм-ге дейін KBr0,5 мм,) 0,05% (V/V)-дан 3% (V/V)-ға дейінгі диапазонда тексеруге өте лайықты болып шықты. Басқа материалдар және жол ұзындықтары да болуы мүмкін, алайда сигнал-шу қатынасы барынша қолайлы болуы үшін, ешбір жағдайда жол ұзындығы шамамен 0,2 мм-ден кем болмауы тиіс.

7.3.2 В Спектрі

3% (*V/V*)-дан 20% (*V/V*) -ға дейінгі жол ұзындығы 0,1 мм,белгілі дәлдігі 0,01 мм, FAME мөлшерін, 1:5 (А.1 кестесін қараңыз) езу жылдамдығымен бірге қолдану ұсынылады. Басқа кюветтер мен жол ұзындықтары да болуы ықтимал, бірақ, кез кезлген ірі сұйылту қателіктерінен қашыну үшін, сұйылту салыстырмалы өлшем шегінде орналасуы тиіс.

7.3.3 С Спектрі

20% (*V/V*)-дан жоғары FAME мөлшері үшін келесі өлшеу параметрлері ұсынылады:

- жол ұзындығы шамамен 0,05 мм, 0,01 мм-ге дейінгі дәлдікпен белгілі, езу жылдамдығы 1: 5;
- жол ұзындығы шамамен 0,1 мм, 0,01 мм-ге дейінгі дәлдікпен белгілі, езу жылдамдығы 1: 10. Толығырақ ақпарат үшін А.1 кестесінде келтірілген мағлұматтарды қараңыз.

7.4 Бөліктеу

7.4.1 Жалпы ережелер

Бөліктеу және содан соңғы өлшеу, барлық басқа өлшеу параметрлерін сақтай отырып жүзеге асырылады.

FAME концентрациясы төмен болған сайын, карбонил қабаты да азырақ болады (жұтылу қарқыны бұрынғыша жоғары болып тұрғанына қарамастан), ал фонды түзетуде сыншылдық артады. Арнайы А спектрі үшін (FAME-нің аз концентрациясын қамтитын) бөліктеу үлгілерімен (және де, бәлкім, бос сынама спектрлерімен) фонды түзету мұқият өңделген болуы тиіс.

7.4.2 Сынамаларды әзірлеу

Келесі спектрлер жалпы нұсқаулық ретінде пайдаланылуы керек:

- А спектрі шамамен0,05% (*V/V*) –дан шамамен 3% (*V/V*) -ға дейін;
- В спектрі шамамен 3% (*V/V*) –дан шамамен 20% (*V/V*) -ға дейін;
- С спектрі шамамен 20% (*V/V*) –дан шамамен 50% (*V/V*) -ға дейін.

FAME–ді лайықты өлшеуіш колбаларда салмақтау және ерітіндіні таза орташа айдағышпен белгіге дейін жеткізу арқылы спектрді өлшеу үшін кем дегенде бес таза орташа айдағыштағы (4.2), нақты белгілі

концентрациясыменFAME бөліктеу ерітінділерін (4.1) әзірлеу қажет.

Ескерту – EN 14214 стандартында көрсетілгендей, бұл әдіс FAME-нің барлық компоненттерін 1745 $см^{-1}$ИҚ спектр аймағындағы жұтылуды және С8 бен С22 молекулаларын өлшеу арқылы анықтайды. Өлшеу нәтижелерінің нақтылығы бөліктеуге қолданылатын FAME материалы мен талдау жасалып жатқан үлгідегі FAME материалының молекулярлық массаларының (тізбек ұзындығына пропорциялы) жақсы арақатысына байланысты. Бұл дегеніміз тізбегі орташа ұзындықты FAME-ді бөліктеуді қолдану арқылы тізбегі төменгі орташа ұзындықты FAME-нің бар болуын анықтау елеулі қайта бағалауға алып келеді, және керісінше. Дұрыс нәтиже алу үшін тестіленіп жатқан өнімдерде ұқсас орташа молекулярлық массаларға ие бөліктеуге арналған FAME-ді (4.1) қолдану ұсынылады.

Таза орташа айдағыш қосымша бөліктеу үлгісі (FAME-ніңкесімді құрамы нөлге тең) ретінде қолданылуы тиіс. Қосымша бөліктеу үлгілері болуы мүмкін қателіктерді тарату салдарынан сұйылту арқылы жасалмауы тиіс.

Әр бөліктеу ерітіндісі өлшену арқылы жеке дайындалуы керек.

7.4.3 Бөліктеу атқарымын есептеп шығару

Бірі қалмастан әр жағдайда, бөліктеу атқарымы келесідей болады:

$$Y = F(X) \qquad (1)$$

мұндағыY - сигнал (тәуелді өзгермелі), мысалы, түзетілген оптикалық тығыздық $Е_{испр}$;

X - концентрация (тәуелсіз өзгермелі), мысалы, грамм FAME/литр (г FAME/л)FAME концентрациясы болып табылады.

FAME (X) концентрациясы және сәйкес оптикалық тығыздықтың нормаланған коэффициенттерінің негізінде $Е_{испр}$ (Y), барлық бөліктеу ерітінділері үшін тура бөліктеу, (2) формулаға сәйкес модельді қолдана отырып сызықтық регрессия көмегімен есептеледі:

$$Y(\text{i}) = a \times X(\text{i}) + b \qquad (2)$$

Мұндағы Y(i)–(i)бөліктеу үлгісі үшін анықталған, түзетілген оптикалық тығыздық $Е_{испр}$ болып табылады;

X(i) –FAME-нің түзетілген концентрацисы, бөліктеу үлгісінің (i) грамм FAME/литрге (г FAME/л) болып табылады;

a, b - сызықтық регрессиядан алынған регрессия коэффициенттері (бұрыштық коэффициенттер) болып табылады.

b регрессия коэффициенті (Y осі коэффициенті) нөлге тең болуы тиіс, дегенмен, кездейсоқ түрде нөл болып белгіленбеуі тиіс. Нөлден ауытқу-өлшеу нүктелерінің жүйелі түрде барлық ең жақсы сәйкестік және жоғарырақ FAME концентрациясы бар бөліктеу үлгілерінің ықпал күші сызықтары

бойынша статикалық шашырауының нәтижесі болып табылады. Y осінің үлкенірек мәндерінде бөліктеу мұқият тексерілуі тиіс.

Басқа бөліктеу әдістері рұқсат етілмеген. 8.1 бойынша өлшеуді бағалау үшін қажет бөліктеу атқарымын өзгерту.

7.5 Сынамаларды әзірлеу

FAME-нің концентрациясына байланысты қол жетімді дизельдік жанармайдың арқасында үлгілер FAME-мен сұйылтылуы мүмкін. Оңтайлы жұтылуды табу үшін сұйылту коэффициенті А қосымшасына сәйкес таңдалуы тиіс.

Үлгілерді өлшеу колбаларында үлгілердің сұйылту коэффициентіне сәйкес көлемін салмақтау арқылы сәйкес өлшеу колбаларында сұйылтады және FAME циклогексан белгісіне дейін толтырады.

7.6 Инфрақызыл спектрлерді жазу

7.6.1 Жалпы ережелер

Егер бірнеше рет сканирлеу мүмкін болса, кем дегенде, 16 сканирлеу (барлық жазбалар үшін бірдей, сондай-ақ 7.4.1-ді қараңыз) қолданылуы мүмкін. Барлық келесі қадамдарды бөліктеу үлгілеріне де, тексеруге арналған үлгілерге де қолдануға болады. ИҚ-спектрометрдің барлық басқа нұсқаулықтарының сақталуы маңызды.

7.6.2 Фондық және әуелгі спектр

Әр бөліктеуде, фондық спектр әр өлшеуде орындалатын компенсациялау үшін, әуелгі ретінде қолданылуы және жазылуы қажет. Бұл үшін сәйкес үлгі түріне сәйкес жанармай базасы қолданылуы тиіс (7.4.1-ді және 4.2-ні қараңыз).

7.6.3 Спектрлерді жазу

Бөліктеу ерітінділерінің спектрлерін жазу барысында алдымен бос сынамаларды, сосын, мүмкіндігінше жад әсері жойылатындай, FAME концентрациясының өсуі бойынша жылжу керек. Сонымен қатар, кювет әр өлшеу алдында жақсылап тазартылуы тиіс.

Кювет лық толған жағдайда, ол еріткішпен жақсылап тазартылуы тиіс. Кюветтер және сұйылту коэффициенттері FAME-нің болжалды концентрациясына сәйкес таңдалып жазылады. Күмән туғызатын жағдайларда үлгінің бір шетіне индикаторлық өлшеулер өткізілуі тиіс. ИҚ спектр 4 000 $см^{-1}$-ден шамамен 400 $см^{-1}$-ге дейін жазады.

Фондық және/немесе әуелгі спектр шегеріледі. Бағалауға қажетті толқынды сан спектрінің (теріс сызықтар) дұрыс компенсациялануына және қайта компенсациялануына қол жеткізу керек. Алынған ИҚ спектр кейінірек болатын кезеңдерде қажет болуы мүмкін тексерулер үшін жазылады (сандық түрде болуы дұрыс).

Егер өлшеулерде және жұтылу сызықтарын бағалауда, әсіресе төмен концентрациялы FAME, қиындық туған жағдайда, бірнеше тәуелсіз өлшеу

негізінде өлшеу нәтижесін анықтау табандылықпен ұсынылады. Сондай-ақ, жеке нәтижелер шегіндегі айырмашылық өлшеу сапасы мен бағалауды жақсы сипаттамамен қамтамасыз ете алады.

7.6.4 Оптикалық тығыздық пен түзетілген оптикалық тығыздықты анықтау

Алдымен, 1 670 $см^{-1}$ мен 1 820 $см^{-1}$-дің арасына базалық сызық ретінде жанама сызық өткізіледі. Осыдан кейін оптикалық тығыздық $Е_{изм.}$- базалық сызықтан максимумы 1 745 ± 5 $см^{-1}$-дегі жұтылу сызығына дейінгі вертикальды арақашықтық болып анықталады. Бағалау үшін базалық сызықтың дұрыс анықталуына, фонның түзетілуіне және «сигнал-шу» қатынастарына ерекше назар аудару керек..

Есептеу кезінде сәйкес сұйылту ережелері ескерілу керек. Түзетілген оптикалық тығыздық $E_{испр.}$дегеніміз – бұл ИҚ спектрде өлшенген ($E_{изм.}$), сұйылтылмаған үлгі үшін қайта есептелген (нормаланған немесе түзетілген) оптикалық тығыздық. $E_{испр.}$(3) формула бойынша есептеледі:

$$E_{corr} = E_{meas} \cdot \left(\frac{V_{VF}}{V_{SV}} \right) \quad (3)$$

және де тек белгілі кюветпен қолданылады.

Мұндағы V_{VF} – бұл үлгіні сұйылту үшін қолданылатын өлшеу колбасының көлемі (мл);

V_{SV} – бұл сұйылтылатын үлгінің көлемі (мл).

Егер сұйылтылмаған үлгі тестіленсе, сұйылту коэффициенті бірге тең болады. Бұл жағдайда 1.0-ге тең көлемдер қолданылуы қажет.

Ескерту – Детектордың өшуінің сызықтық спектрінде орын алуы тиіс (жоғарыдағы ескертуді қараңыз) оптикалық тығыздыққа қарағанда $E_{изм.}$ FAME-нің жоғарырақ концентрациясы бар үлгілерді тестілеу кезінде(3) формула бойынша сұйылтылмаған үлгілерді нормалау, $E_{испр.}$-дің анағұрлым жоғарырақ көрсеткіштеріне әкелуі мүмкін.

8 Есеп

8.1 Грамм/литрдегі (г/л)FAME-нің құрамын есептеу.

FAME концентрациясын есептеу үшін X (2) формуласының шешімі (4) формуласын береді:

$$X_s = \frac{E_{corr} - b}{a} \quad (4)$$

Мұндағы а – сызықтық регрессиядан алынған (7.4.3) регрессия (көлбеу) коэффициенті;

b –сызықтық регрессиядан алынған (7.4.3) регрессия коэффициенті (қиылыс);

X_s – тестіленіп жатқан үлгідегі FAME-нің белгілі концентрациясы, грамм/литрде (г/л).

8.2 FAME концентрациясын өлшеу бірліктерін г/л–ден % **(V/V)**–ға ауыстыру

Грамм/литрде (г/л) берілген FAME концентрациялары (5) формуласына сәйкес FAME-нің кесімді тығыздығын (15 ° C) 883,0 кг/м 3 ескере отырып ауыстырылуы тиіс.

$$Y_S = \frac{100 \cdot X_S}{883} \qquad (5)$$

мұндағыY_s- % (*V/V*)-дағы FAME концентрациясы болып табылады ;

X_s-грамм/литрдегі (г FAME/л) FAME концентрациясы болып табылады.

Мысал - 23,5 г FAME / л – 2,661 4% (V/V) үтірден кейін екі белгіге дейін дөңгелектегенде = 2,66% (V/V) (А спектрі, 7.4.2).

9 Нәтижелерді білдіру

г FAME/л-дегі FAME концентрациясының дөңгелектенбеген мәні аралық нәтиже ретінде қолданылуы керек. Нәтижені % (*V/V*) –ға ауыстыру үшін (5) формуласын пайдалану керек (8.2-ні қараңыз).

А спектрі өлшемдері үшін нәтиже % (*V/V*)-да, үтірден кейін екі белгі болып көрсетілуі тиіс. В және С өлшеу спектрлерінің нәтижелері % (*V/V*)-да, ондықтарға дейінгі дәлдікпен жазылуы тиіс.

10 Әдістің дәлдігі

10.1 Жалпы ережелер

Берілген дәлдік EN ISO 4259 стандартына сәйкес, FAME-нің жоғары және төмен концентрациясы бар әр түрлі дизельдік жанармайларының матрицаларының зертханааралық сынақтарының нәтижелерінің статистикалық талдауынан және де үш тұрмыстық қыздыратын майларынан (тек А өлшем спектрі) алынды [1].

Ескерту – Зертханааралық сынақтар мен статистикалық бағалау [2]-де толық баяндалған.

10.2 Қайталанушылық, r

Екі бірізді сынақ нәтижелерінің айырмашылығы, қысқа уақыт аралығында, бір оператор, бір зертханада, бірдей сыналып отырған өнімге бір жабдықты пайдалана отырып бірдей әдіс қолданғанда, жиырма жағдайдың біреуінде ғана 1-кестеде берілген мәннен асуы мүмкін.

10.3 Жаңғыртушылық, R

Әдісті әдеттегідей және дұрыс қолданғанда, ұзақ уақыт аралығында әр түрлі операторлардан, әр түрлі зертханаларда, бірдей сыналып отырған

өнімнен алынған екі бөлек және тәуелсіз сынақ нәтижелерінің айырмашылығы жиырма жағдайдың біреуінде ғана 1-кестеде берілген мағынадан асуы мүмкін.

1-кесте. Дәлдік

Өлшеу спектрі және өнім түрі	**Қайталанушылық** r % (V/V)	**Жаңғыртушылық** R % (V/V)
A спектрінің орташа айдағышы	r = 0,012 6 X + 0,007 9	R = 0,049 9 X + 0,023 1
B спектрінің орташа айдағышы	r = 0,016 6 X - 0,019 5	R = 0,079 3 X - 0,041 3
C спектрінің орташа айдағышы	r = 0,003 2 X + 0,418 7	R = 0,063 2 X - 0,003 6
FAME концентрациясы шамамен 0,06 % (V/V) тұрмыстық қыздыратын май	0,004	0,015
мұндағы X – екі нәтиженің орта мәні.		

11 Сынақ хаттамасы

Сынақ хаттамасында келесі ақпараттар болуы тиіс:

a) осы стандартқа сілтеме, мысалы EN 14078;

b) сыналатын өнімнің түрі және оны толық сәйкестендіру үшін мағлұматтар;

c) сынақ нәтижесі (9-бөлімді қараңыз);

d) Белгіленген әдістен, келісім бойынша немесе басқа, кез келген ауытқу;

e) сынақ өткізілген спектр (A, B немесе C);

f) сынақ өткізілген күн.

А-қосымшасы
(ақпараттық)

Бөліктеу мен сұйылтуға арнайы түзетулер

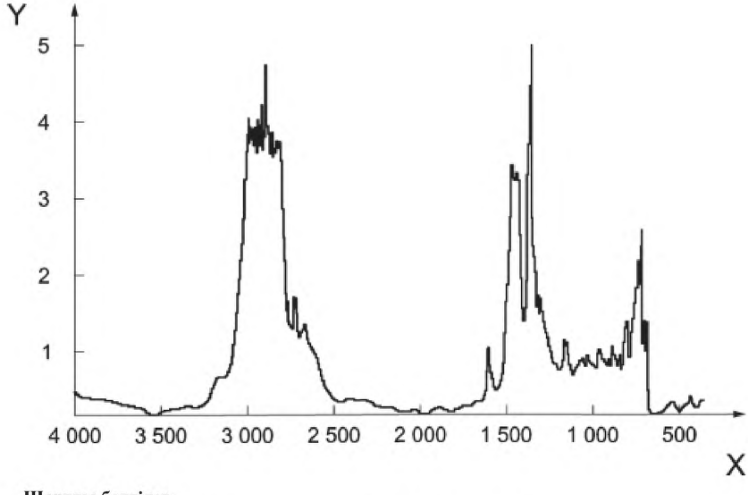
А.1 кестесі оптикалық жол ұзындығын және сұйылту коэффициентін таңдау үшін қосымша ақпараттарды ұсынады. А.1 кестесіндегі барлық мәндерді шамаланған эталонды мән ретінде қарастыру керек. Қою сандары бар ұяшықтар сынақ үшін болжалды негізгі спектрді көрсетеді. Сызықтыққа назар аудару қажет. Ең жақсы нәтижеге оптикалық тығыздықты (орташа оптикалықтың орташа спектрінде жақсырақ) анықтау арқылы қол жеткізуге болады. Сол себепті, бастапқы сынақтарды негізге ала отырып, кювет пен сұйылту коэффициентінің оңтайлы үйлесімі таңдалуы тиіс. Сондай-ақ бұл шамаланған мәндерде, кюветтердің жасалған материалдарына байланысты, айырмашылық болуы мүмкін.

А.1 кестесі. Оптикалық жол ұзындығын және сұйылту коэффициентін таңдау үшін мәліметтерді бағалау

FAME г/л	FAME % (V/V)	Жұтылу:											
		Сұйылту											
		нет	Нет	Нет	1:2	1:2	1:2	1:5	1:5	1:5	1:10	1:10	1:10
		Кюветтің оптикалық жол ұзындығы, Мм			Кюветтің оптикалық жол ұзындығы, Мм			Кюветтің оптикалық жол ұзындығы, мм			Кюветтің оптикалық жол ұзындығы, мм		
		(1,0)	0,5	0,1	(1,0)	0,5	0,1	(1,0)	0,5	0,1	0,5	0,1	0,05
0,009	0,001	0,003	0,001										
0,044	0,005	0,012	0,006	0,001	0,01								
0,09	0,010	0,023	0,012	0,002	0,01	0,01							
0,22	0,025	0,058	0,029	0,006	0,03	0,01	—	0,01	0,01	—	—	—	—
0,44	0,050	**0,12**	0,059	0,012	0,06	0,03	0,01	0,02	0,01	—	0,01	—	—
0,88	0,100	**0,23**	**0,12**	0,023	**0,12**	0,06	0,01	0,05	0,02	—	0,01	—	—
2,21	0,25	**0,59**	**0,29**	0,059	**0,29**	**0,15**	0,03	**0,12**	0,06	0,01	0,03	0,01	—
4,42	0,50	**1,17**	**0,59**	**0,12**	**0,59**	**0,29**	0,06	**0,23**	**0,12**	0,02	0,06	0,01	0,01
8,83	1,00	2,33	**1,17**	**0,23**	**1,17**	**0,58**	**0,12**	**0,47**	**0,23**	0,05	**0,12**	0,02	0,01
13,25	1,50	3,51	1,75	**0,35**	1,75	**0,88**	**0,18**	**0,70**	**0,35**	0,07	**0,18**	0,03	0,02
17,66	2,00	4,67	2,33	**0,47**	2,33	**1,17**	**0,23**	**0,93**	**0,47**	0,09	**0,23**	0,05	0,02
22,08	2,50	5,84	2,92	**0,58**	2,92	1,46	**0,29**	**1,17**	**0,58**	**0,12**	**0,29**	0,06	0,03
26,49	3,00	7,00	3,50	**0,70**	3,50	1,75	**0,35**	1,40	**0,70**	**0,14**	**0,35**	0,07	0,04
30,91	3,5	8,17	4,09	**0,82**	4,09	2,04	**0,41**	1,63	**0,82**	**0,16**	**0,41**	0,08	0,04

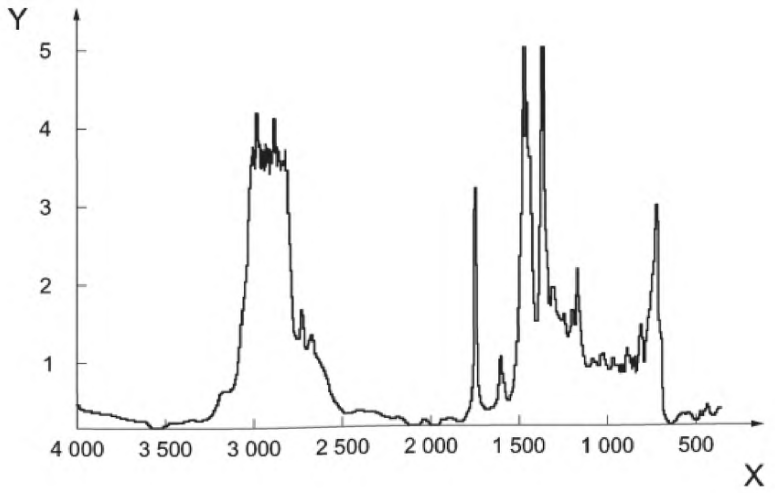
35,32	4,0	9,34	4,67	**0,93**	4,67	2,34	**0,47**	1,87	**0,93**	**0,19**	**0,47**	0,09	0,05
39,74	4,5	10,5	5,26	**1,05**	5,26	2,63	**0,53**	2,10	**1,05**	**0,21**	**0,53**	0,11	0,05
44,15	5,0	11,7	5,84	**1,17**	5,84	2,92	**0,58**	2,34	**1,17**	**0,23**	**0,59**	**0,12**	0,06
48,57	5,5	12,9	6,43	1,29	6,43	3,21	**0,64**	2,57	1,29	**0,26**	**0,65**	**0,13**	0,06
52,98	6,0	14,0	7,01	1,40	7,01	3,50	**0,70**	2,80	1,40	**0,28**	**0,70**	**0,14**	0,07
57,40	6,5	15,2	7,59	1,52	7,59	3,80	**0,76**	3,04	1,52	**0,30**	**0,76**	**0,15**	0,08
88,30	10,0	23,4	11,7	2,34	11,69	5,84	**1,17**	4,67	2,34	**0,47**	**1,17**	**0,23**	**0,12**
132,45	15,0	35,1	17,5	3,51	17,53	8,77	1,75	7,01	3,51	**0,70**	1,76	**0,35**	**0,18**
176,60	*20,0*	*46,7*	*23,4*	*4,67*	*23,37*	*11,69*	*2,34*	*9,35*	*4,67*	**0,93**	*2,34*	**0,47**	**0,23**
220,75	*25,0*	*58,4*	*29,2*	*5,84*	*29,21*	*14,61*	*2,92*	*11,69*	*5,84*	**1,17**	*2,92*	**0,58**	**0,29**
264,90	*30,0*	*70,1*	*35,1*	*7,01*	*35,05*	*17,53*	*3,51*	*14,02*	*7,01*	*1,40*	*3,51*	**0,70**	**0,35**
353,20	*40,0*	*93,5*	*46,7*	*9,35*	*46,75*	*23,37*	*4,67*	*18,70*	*9,35*	*1,87*	*4,68*	**0,93**	**0,47**
441,5	*50,0*	—	*58,44*	*11,68*	—	*29,22*	*5,84*	—	*11,69*	*2,34*	*7,01*	**1,17**	**0,58**
423,84	*60,0*	—	—	*14,03*	—	*0,00*	*7,01*	—	*0,00*	*2,81*	*9,35*	*0,00*	**0,70**

Инфрақызыл спектрлердің мысалдары А.1 және А.2 суреттерінде келтірілген. А.1-суреті таза дизельдік жанармайын, ал А.2-суреті кәдімгі 5% (*V/V*)FAME қосылған дизельдік жанармайын көрсетіп тұр.



Шартты белгілер
X толқындық саны ($см^{-1}$); Y сіңіретін қондырғы.

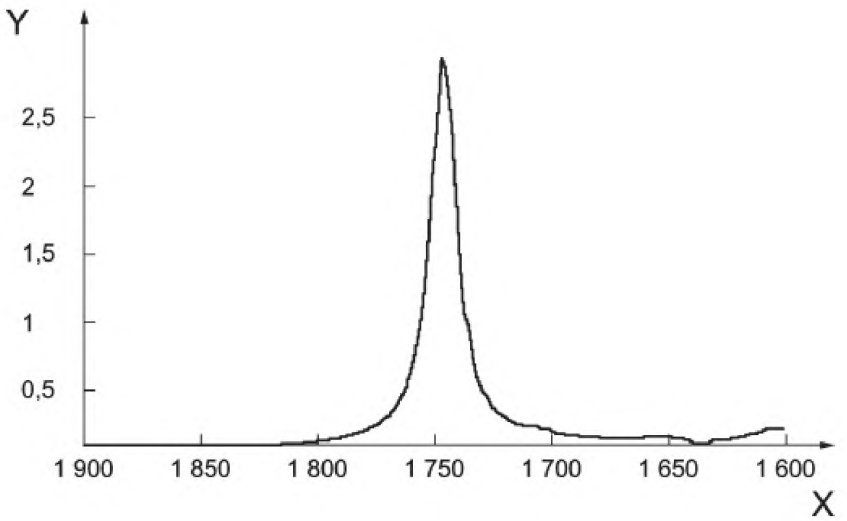
А.1 суреті. Дизельдік жанармайының инфрақызыл спектрінің мысалы (FAME қоспаларысыз)



Шартты белгілер
X толқындық саны ($см^{-1}$); Y сіңіретін қондырғы.

А.2 суреті. Дизельдік жанармайының инфрақызыл спектрінің мысалы (5% (*V/V*) FAME қоспасы бар)

3-сурет үлгінің, 4% (*V/V*) FAME-ді қамтитын, калий бромидінде, жол ұзындығы 490 мм кюветте өлшенген, базалық сызығын түзеткеннен кейінгі таза сіңірілуді көрсетеді. Фонның компенсациялануы таза дизельдік жанармайымен өткізілді.



Шартты белгілер
X толқындық саны ($см^{-1}$); Y сіңіретін қондырғы.

А.3-суреті - (4% (*V/V*) FAME) дизельдік қоспасы үшін базалық сызықша рәсіміне сәйкес жұтылым

Библиография

[1] EN ISO 4259, Мұнай өнімдері. *Анықтамалары және сынақ әдістеріне қатысты прецизиондық мағлұматтарды қолдану (ISO 4259:2006)*

[2] Биоскоп жобасы жайлы баяндама, Биожанармай стандарты үшін кажетті жақсартулар, EN 14214, сәуір 2008, CEN/TC 19 секретариатында бар (NEN, п/ж 5059, 2600 КК Делфт, Нидерланды, energy@nen.nl)

Д.А қосымшасы
(ақпараттық)

Мемлекеттік стандарттардың сілтемелі еуропалық стандарттарға сәйкестігі туралы мәліметтер

Д.А кестесі - Мемлекеттік стандарттардыңеуропалық стандарттарға сәйкестігі туралы мәліметтер

Сілтемелі еуропалық стандарттың атауы және белгісі	Сәйкестік деңгейі	Мемлекеттік стандарттың атауы және белгісі
EN ISO 3170:2004 Сұйық мұнай өнімдері. Сынамаларды қолмен іріктеу әдістері	IDT	ҚР СТ ИСО 3170:2006 Сұйық мұнай өнімдері. Сынамаларды қолмен іріктеу әдістері
EN ISO 3171:1999 Сұйық мұнай өнімдері. Құбыр сынамаларын автоматты іріктеу.	IDT	ҚР СТ ИСО 3171:2007 Сұйық мұнай өнімдері. Сұйық көмірсутектер. Құбыр сынамаларын автоматты іріктеу.
EN 14214:2008 Іштен жанатын қозғалтқышқтарға арналған жанар майлар. Дизельдік қозғалтқыштарға арналған майлы қышқылдардың метил эфирлері (FAME). Техникалық талаптар мен сынақ әдістері .	-	ҚР СТ ЕН 14214-2009 Биодизель жанармайы. Физикалық қасиеттері. Техникалық шарттар мен бақылау әдістері. .

ӘОЖ 665.6-404:[543.42.062:547.271(083.74)(476) **МСЖ 75.160.20**

Түйін сөздер: майлы қышқылдардың метил эфирлері, инфрақызыл спектроскопия әдісі,FAME–нің құрамы, дизельдік жанармай, спектрометрикалық өлшеу

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Нефтепродукты жидкие

Определение содержания метиловых эфиров жирных кислот в средних дистиллятах
Метод инфракрасной спектрометрии

СТ РК EN 14078-2014

EN 14078-2014 «Liquid petroleum products. Determination of fatty acid methyl esters (FAME) in middle distillates by infrared spectroscopy method», (IDT)

Издание официальное

Комитет технического регулирования и метрологии Министерства по инвестициям и развитию Республики Казахстан (Госстандарт)

Астана

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН Республиканским государственным предприятием «Казахстанский институт метрологии», Техническим комитетом по стандартизации № 69 «Инновационные технологии инфраструктуры» на базе ТОО «Техностандарт-НС»

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства по инвестициям и развитию Республики Казахстан от 8 декабря 2014 года № 253-од

3 Настоящий стандарт идентичен EN 14078-2014 «Liquid petroleum products. Determination of fatty acid methyl esters (FAME) in middle distillates by infrared spectroscopy method» (Нефтепродукты жидкие. Определение содержания метиловых эфиров жирных кислот (FAME) в средних дистиллятах. Метод инфракрасной спектрометрии)

Официальный экземпляр международного стандарта, на основе которого подготовлен настоящий национальный стандарт и на которые даны ссылки, имеются в Едином государственном фонде нормативных технических документов

Перевод с английского языка (en)

Степень соответствия – идентичная, IDT

4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ **2019 год**
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ **5 лет**

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Нефтепродукты жидкие
Определение содержания метиловых эфиров жирных кислот в средних дистиллятах
МЕТОД ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Дата введения 2016-01-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод испытаний для определения содержания метиловых эфиров жирных кислот (далее - FAME), в дизельном топливе или топливах для котельных путем инфракрасной спектроскопии в средней инфракрасной (далее – ИК) области. Данная область распространяется на следующих три измерительных диапазона:

- диапазон А: для концентрации FAME от 0,05% (V/V) до около 3% (V/V);
- диапазон В: для концентрации FAME от 3% (V/V) до около 20% (V/V);
- диапазон С: для концентрации FAME от 20 % (V/V) до около 50 % (V/V).

Более высокое содержание FAME также могут быть проанализировано при разведении.

Данный метод испытаний был проверен на использование с образцами, содержащими FAME, соответствующими европейской спецификации EN 14214. Надежные количественные результаты могут быть получены только в случае, когда образцы не содержат значительных количеств других интерферирующих компонентов, особенно сложных эфиров, имеющих линии поглощения в спектральной области, используемой для количественного анализа FAME. При наличии таких интерферирующих компонентов, данный метод испытаний, вероятно, даст более высокие значения.

Примечания

1 В настоящем стандарте единицу измерения % (V/V) применяют для обозначения объемной доли продукта.

2 Для перевода значений, выраженных в г/л, в значения, выраженные в % (V/V), используют установленное фиксированное значение плотности FAME 883,0 кг/мз.

При применении настоящего стандарта могут использоваться опасные материалы и оборудование. Настоящий стандарт не предусматривает рассмотрение всех проблем безопасности, связанных с его применением.

Ответственность за выявление и установление мер по обеспечению техники безопасности и охраны здоровья, а также определение ограничений по применению стандарта несет пользователь настоящего стандарта.

Издание официальное

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы:

EN 14214 «Топлива для двигателей внутреннего сгорания - Метиловые эфиры жирных кислот (FAME) для дизельных двигателей - Требования и методы испытания».

EN ISO 3170 «Нефтепродукты жидкие. Методы ручного отбора проб (ISO 3170)».

EN ISO 3171 «Нефтепродукты жидкие. Автоматический отбор проб из трубопроводов (ISO 3171)».

Примечание - При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов 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.

3 Сущность метода

Записывают спектр поглощения в средней ИК-области испытуемой части пробы, разбавленной соответствующим образом циклогексаном. Измеряют поглощение в максимуме пика обычной для сложных эфиров области поглощения, примерно в диапазоне (1745 ± 5) $см^{-1}$. Изначально, градуировка, а также оценка данных будет осуществляться в расчёте граммов FAME на литр. Для преобразования граммов FAME на литр (г/л) в отчетную единицу "% (*V/V*)" принимается фиксированная плотность FAME, равная 883,0 $кг/м^3$ (при 15 °С).

Были выбраны три измерительных диапазона (А, В или С), для них необходимо соблюдать специальные корректировки для градуировки и разбавления. Измерение следует проводить без разбавления для диапазона А и более короткой длины пути испытательной кюветы, а также без соответствующего разбавления для диапазона В и С. В частности, нижний диапазон определения является сложным; все последующие детали должны храниться в виде пакета без всяких упущений или дополнений отдельных деталей. Это единственный способ придерживаться данных с улучшенной точностью диапазона А, определяемыми круговыми испытаниями.

На основе оптической плотности, измеренной в максимуме пика полосы поглощения, содержание FAME подсчитывают по калибровочной функции, полученной на эталонных растворах с известным содержанием FAME.

4 Реактивы и материалы

4.1 FAME для градуировки, FAME в соответствии с EN 14214.

4.2 Средний дистиллят без FAME в качестве растворителя для разбавления и в качестве справочного материала для измерения фонового спектра. В частности, средний дистиллят, подходящий для типа образца (дизельное топливо или печное топливо внутреннего нагрева), может быть использован для диапазона А, чтобы избежать спектральной декомпенсации, насколько это возможно. В этом контексте свойство «без FAME» означает средние дистилляты без полос поглощения в диапазоне сигнала ИК, типичного для FAME.

4.3 Растворители для очистки, такие как этанол, н-пентан или циклогексан.

5 Аппаратура

5.1 Инфракрасный спектрометр, с рассеиванием энергии или интерферометрического типа, способный работать в диапазоне волновых чисел, примерно от 400 $см^{-1}$ до примерно 4000 $см^{-1}$, с линейным поглощением в диапазоне поглощения от 0,1 до 1,1 единиц поглощения, и с минимальным разрешением 4 $см^{-1}$.

5.2 Кювета, из KBr, NaCl, или CaF_2, с точно известной длиной оптического пути, где следуют дополнительные инструкции для выбора и обработки кюветов, зависимых от применённого диапазона измерений, как указано в 7.1.

Пример - Раствор с концентрацией FAME 3 г/л (0,34% об.) должен иметь оптическую плотность приблизительно 0,4 при максимальном пике приблизительно 1745 $см^{-1}$, когда используют кювету с длиной оптического пути 0,5 мм.

6 Отбор проб

Отбор проб производится в соответствии с EN ISO 3170 или EN ISO 3171, и/или в соответствии с требованиями национальных стандартов, или правил отбора исследуемого продукта. Если образцы не тестируются немедленно, они должны храниться плотно закрытыми в прохладном темном месте.

7 Проведение испытания

7.1 Отбор и обработка кювет

Длина пути кюветы (5.2) должна быть выбраны таким образом, чтобы могла быть получена необходимая чистая интенсивность сигнала (по крайней мере, два знака после запятой, см. отмеченные кюветы в Таблице А.1).

Интенсивность сигнала должна еще быть в пределах диапазона линейного детектора.

Конкретные коррективы следуют (см. рекомендации, приведенные в Таблице А.1) в зависимости от диапазона измерений А, В или С:

— диапазон А: длина пути как можно дольше и измерения желательно без разбавления;

— диапазон В: длина пути короче и разбавление адаптировано к ожидаемому содержанию FAME;

— диапазон С: длина пути короче, и разбавления выше, чем для диапазона В, адаптированного к ожидаемому содержанию FAME.

Длина пути должна быть известна или определена точно. Если она используется в течение длительного периода времени, она должна проверятся чаще. Специфическая и индивидуальная градуировка производится для каждой используемой кюветы, сохраняя при этом все другие параметры измерения для каждого приложенного диапазона измерений. Использование нескольких или различных кювет в течение одной градуировки не допускается.

Та же кювета может быть использована для градуировки и измерения образца. Только точно определённая длина пути применяется для использующейся кюветы; номинальные данные (номинальная длина пути, маркировке, номинальные данные распорных или т.п.) не должны использоваться без надлежащего контроля или корректирующих мер.

Если используются клетки, чувствительные к воде, длина пути должна проверятся чаще. В случае, если длина пути изменилась, определение длины пути и градуировка проводятся заново.

7.2 Очистка кювет

После каждого измерения, кювета должна быть тщательно очищена с помощью растворителя (4.3). Это особенно важно после измерения образцов с высоким содержанием FAME, и чрезвычайно важно, когда готовится измерение образцов с низким содержанием FAME. Кювета может быть очищена промывкой несколько раз средним дистиллятом без FAME (4.2).

В стойких случаях, также для очистки может использоваться циклогексан (но не для градуировки или целей разбавления), а также для следующей альтернативной процедуры очистки:

a) дважды промыть 5 мл n-пентана;

b) промыть один раз 5 мл этанола (чистого);

c) промыть еще раз 5 мл n-пентана и просушить подходящим оборудованием.

В случае если чистота кюветы вызывает сомнения, эталонный спектр образца без FAME, должен быть зарегистрирован и проверен на предмет, вызывающий сомнения. Спектр не должен показывать сигналы в диапазоне около 1745 $см^{-1}$.

7.3 Выбор длины пути

7.3.1 Спектр А

Для диапазона от 0,05 % (V/V) до 3 % (V/V) кюветы с большой длиной пути (например, KBr), 0,5 мм, известные с точностью до 0,01 мм), на проверку оказались хорошо подходящими. Другие материалы и длины путей также допустимы, хотя ни в коем случае длина пути не должна быть выбрана менее чем около 0,2 мм, для того, чтобы соотношение сигнала - шума было максимально благоприятным.

7.3.2 Спектр В

Для содержимого FAME от 3% (*V/V*) до 20% (*V/V*) длины пути 0,1 мм, с известной точностью 0,01 мм, рекомендуется использовать в сочетании со скоростью разведения 1:5 (см. Таблицу А.1). Другие кюветы и длины путей, также возможны, однако разбавления должны быть расположены в пределах сопоставимого измерения для того, чтобы избежать любых крупных ошибок разбавления.

7.3.3 Спектр С

Для содержания FAME выше 20% (*V/V*), рекомендуются следующие параметры измерения:

- длина пути около 0,05 мм, известно с точностью до 0,01 мм, со скоростью разведения 1: 5;
- длина пути около 0,1 мм, известно с точностью до 0,01 мм, со скоростью разведения 1: 10. Для детальной информации, обратитесь к данным, приведенным в Таблице А.1.

7.4 Градуировка

7.4.1 Общие положения

Градуировка и последующее измерения осуществляются при сохранении всех остальных измерительных параметров.

Чем ниже концентрация FAME, тем меньше слой карбонила (даже если интенсивность поглощения по-прежнему остается высокой), а коррекция фона является более критичной. Специально для спектра А (с низкой концентрацией FAME) коррекция фона с градуировочными образцами (и, возможно, со спектрами холостых проб) должны быть тщательно обработаны.

7.4.2 Приготовление проб

Следующие спектры должны служить в качестве общего руководства:

- спектр А от около 0,05% (*V/V*) до около 3% (*V/V*);
- спектр В от около 3% (*V/V*) до около 20% (*V/V*);
- спектр С от около 20% (*V/V*) до около 50% (*V/V*).

Следует приготовить не менее пяти градуировочных растворов FAME (4.1) в чистом среднем дистилляте (4.2) с точно известной концентрацией для измерения спектра путем взвешивания FAME в подходящих мерных колбах и доведением раствора до метки чистым средним дистиллятом.

Предупреждение - Этот метод определяет все компоненты FAME с помощью измерения поглощения в ИК области спектра в 1745 $см^{-1}$ и молекул С8 и С22, как указано в стандарте EN 14214. Достоверность результатов измерений зависит от лучшего соотношения молекулярных масс (пропорциональных длине цепи) между материалом FAME, используемом для градуировки, и материалом FAME в анализируемом образце. Это означает, что наличие FAME с нижней средней длиной цепи, определенной с использованием градуировки FAME со средней длиной цепи, приведет к существенной переоценке, и наоборот. Для получения правильного результата рекомендуется использовать FAME для градуировки (4.1), которые имеют аналогичные средние молекулярные массы для тестируемых продуктов.

Чистый средний дистиллят должен использоваться качестве дополнительного градуировочного образца (номинальное содержание FAME равно нулю). Дополнительные градуировочные образцы не должны быть созданы с помощью разбавления вследствие возможного распространения ошибки.

Каждый градуировочный раствор должен быть изготовлен отдельно путем взвешивания.

7.4.3 Вычисление градуировочной функции

В каждом без исключения случае, градуировочная функция будет иметь вид:

$$Y = F(X) \qquad (1)$$

где Y - является сигналом (зависимой переменной), например, исправленной оптической плотностью $E_{испр}$;

X - является концентрацией (независимой переменной), например, концентрацией FAME в граммах FAME на литр (г FAME/л).

На основании концентрации FAME (X) и соответствующих нормированных коэффициентов оптической плотности $E_{испр}$ (Y), для всех градуировочных растворов прямая градуировка вычисляется с помощью линейной регрессии с использованием модели в соответствии с формулой (2):

$$Y(i) = a \times X(i) + b \qquad (2)$$

где Y(i) - является определенной исправленной оптической плотностью $E_{испр}$ для градуировочного образца (i);

X(i) - является скорректированной концентрацией FAME, в граммах FAME на литр (г FAME/л), градуировочного образца (i);

a, b - являются коэффициентами регрессии (угловыми коэффициентами), полученными из линейной регрессии.

Коэффициент регрессии b (коэффициент оси Y) должен равняться нулю, тем не менее, он не должен быть установлен в качестве нуля случайным образом. Отклонение от нуля является результатом регулярного

статистического разброса точек измерения по всем линиям наилучшего соответствия и силы воздействия градуировочных образцов с более высокой концентрацией FAME. В случае больших значений оси Y перехвата градуировка должна быть тщательно проверена.

Другие способы градуировки не разрешены. Изменение градуировочной функции, необходимое для оценки измерений по 8.1.

7.5 Подготовка проб

В зависимости от концентрации FAME образцы могут быть разбавлены FAME благодаря доступному дизельному топливу. Коэффициент разбавления должен быть выбран в соответствии с Приложением А, чтобы вычислить оптимальное поглощение.

Образцы разбавляют путем взвешивания объема образца, соответствующего коэффициенту разбавления в соответствующих мерных колбах и заполняются до метки циклогексана FAME.

7.6 Запись инфракрасных спектров

7.6.1 Общие положения

Если возможно многократное сканирование, по крайней мере, 16 сканов (идентичных для всех записей, см. также 7.4.1) могут использоваться. Все последующие шаги можно применять и к градуировочным образцам, и к образцам для проверки. Важно, чтобы все другие установки ИК-спектрометра также сохранялись.

7.6.2 Фоновый и исходный спектр

В каждой градуировке фоновый спектр должен применяться и записываться в качестве исходного для компенсации, которая выполняется для каждого измерения. Для этого должна использоваться соответствующая топливная база для соответствующего типа образца (см. 7.4.1 и 4.2).

7.6.3 Запись спектров

При записи спектров градуировочных растворов вначале следует записать холостые пробы, а затем двигаться по возрастанию концентрации FAME, так чтобы по возможности устранялись эффекты памяти. Кроме того, кювета должна быть тщательно очищена перед каждым измерением.

В случае переполнения кюветы, она должна быть тщательно очищена растворителем. Кюветы и коэффициенты разбавления отбираются и записываются в соответствии с предполагаемой концентрацией FAME. В сомнительных случаях на отдельной части образца должны проводиться индикаторные измерения. ИК спектр записывает в диапазоне от 4 000 $см^{-1}$ до около 400 $см^{-1}$.

Фоновый и/или исходный спектр вычитается. Следует достичь правильной компенсации и перекомпенсации (отрицательные полосы) спектре волнового числа, требуемого для оценки. Полученный ИК спектр записывается для возможной проверки, необходимой на более позднем этапе

(желательно в цифровом виде).

Если возникают трудности с измерениями и оценкой полос поглощения особенно с низкой концентрацией FAME, настоятельно рекомендуется определить результат измерения на основе нескольких независимых измерений. Кроме того, оценка расхождений в пределах отдельных результатов может обеспечить хорошую характеристику качеству измерения и оценки.

7.6.4 Определение оптической плотности и исправленной оптической плотности

Прежде всего, между 1 670 $см^{-1}$ и 1 820 $см^{-1}$ в качестве базовой линии проводится касательная. После этого оптическая плотность $Е_{изм.}$ определяется как вертикальное расстояние от базовой линии до полосы поглощения максимум при 1 745 ± 5 $см^{-1}$. Для оценки следует уделять особое внимание правильному определению базовой линии, коррекции фона и соотношением «сигнал-шум» будет дано внимание.

Во время расчета должны учитываться соответствующие степени разбавления. Исправленная оптическая плотность $E_{испр.}$ – это оптическая плотность, измеренная в ИК спектре ($E_{изм.}$), в пересчете (нормированном или исправленном) для неразбавленного образца. $E_{испр.}$ рассчитывается в соответствии с формулой (3):

$$E_{corr} = E_{meas} \cdot \left(\frac{V_{VF}}{V_{SV}} \right) \qquad (3)$$

и применяется только с определенной кюветой.

где V_{VF} – это объем мерной колбы в миллилитрах (мл), используемый для разбавления образца;

V_{SV} – это объем образца для разбавления в миллилитрах (мл).

Если тестируется неразбавленный образец, коэффициент разбавления равен единице. В этом случае должны использоваться объемы со значением 1.0.

Примечание - В отличие от оптической плотности $E_{изм}$, которая должна находиться в линейном спектре гашения детектора (см. примечания выше) нормализация неразведенных образцов в соответствии с формулой (3) может привести к значительно более высокими показателями $E_{испр.}$ при тестировании образцов с более высокой концентрацией FAME.

8 Расчет

8.1 Расчет содержания FAME в граммах на литр (г/л)

Решение формулы (2) X для расчета концентрации FAME дает формулу (4):

$$X_S = \frac{E_{\text{соп}} - b}{a} \quad (4)$$

где a – коэффициент регрессии (наклона), полученный из линейной регрессии (7.4.3);

b – коэффициент регрессии (пересечения), полученный из линейной регрессии (7.4.3);

X_S – определенная концентрация FAME в тестируемом образце, в граммах на литр (г/л).

8.2 Перевод единиц измерения концентрации FAME из г/л в % **(V/V)**

Концентрации FAME, данные в граммах на литр (г/л) должны быть переведены с учетом номинальной плотности FAME (15 ° C) 883,0 кг/м 3 в соответствии с формулой (5):

$$Y_S = \frac{100 \cdot X_S}{883} \quad (5)$$

где Y_S - является концентрацией FAME в % (V/V);

X_S - является концентрацией FAME в граммах на литр (г FAME/л).

Пример - 23,5 г FAME / л – 2,661 4% (V/V) с округлением до двух знаков после запятой = 2,66% (V/V) (спектр A, 7.4.2).

9 Выражение результатов

Неокругленное значение концентрации FAME, в г FAME/л должно использоваться в качестве промежуточного результата. Для того чтобы перевести результат в % (V/V) следует использовать формулу (5) (см. 8.2).

Результат должен быть указан в % (V/V) с двумя знаками после запятой для спектра измерений A. Результаты для спектров измерений B и C должны записываться в % (V/V) с точностью до десятых.

10 Точность метода

10.1 Общие положения

Заданная точность была получена из статистического анализа результатов межлабораторных испытаний матрицы различных дизельных топлив, как с высокой, так и низкой концентрацией FAME, а также трех бытовых отопительных масел (только спектр измерения A) согласно стандарту EN ISO 4259 [1].

Примечание - Межлабораторные испытания и статистическая оценка подробно изложены в [2].

10.2 Повторяемость, r

Расхождение между двумя последовательными результатами испытания, полученными при использовании одного и того же метода на идентичном испытуемом продукте в одной и той же лаборатории одним и тем же оператором с использованием одного и того же оборудования в течение короткого промежутка времени, только в одном случае из двадцати может превысить значение, приведенное в Таблице 1.

10.3 Воспроизводимость, R

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами испытания, полученными различными операторами в различных лабораториях на идентичном испытуемом продукте в течение продолжительного промежутка времени при нормальном и правильном выполнении метода только в одном случае из двадцати может превысить значение, приведенное в Таблице 1.

Таблица 1 – Точность

Спектр измерения и тип продукта	**Повторяемость** r % (V/V)	**Воспроизводимость** R % (V/V)
Средний дистиллят спектра A	r = 0,012 6 X + 0,007 9	R = 0,049 9 X + 0,023 1
Средний дистиллят спектра B	r = 0,016 6 X - 0,019 5	R = 0,079 3 X - 0,041 3
Средний дистиллят спектра C	r = 0,003 2 X + 0,418 7	R = 0,063 2 X - 0,003 6
Бытовое отопительное масло с концентрацией FAME около 0,06 % (V/V)	0,004	0,015
где X – среднее значение двух результатов.		

11 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать следующую информацию:

a) ссылку на настоящий стандарт, например EN 14078;

b) тип испытуемого продукта и информацию для его полной идентификации;

c) результат испытания (см. Раздел 9);

d) любое отклонение, по соглашению или иное, от установленного метода;

e) спектр, на котором проводилось испытание (A, B или C);

f) дату испытания.

Приложение А
(справочное)

Специальные корректировки для градуировки и разбавления

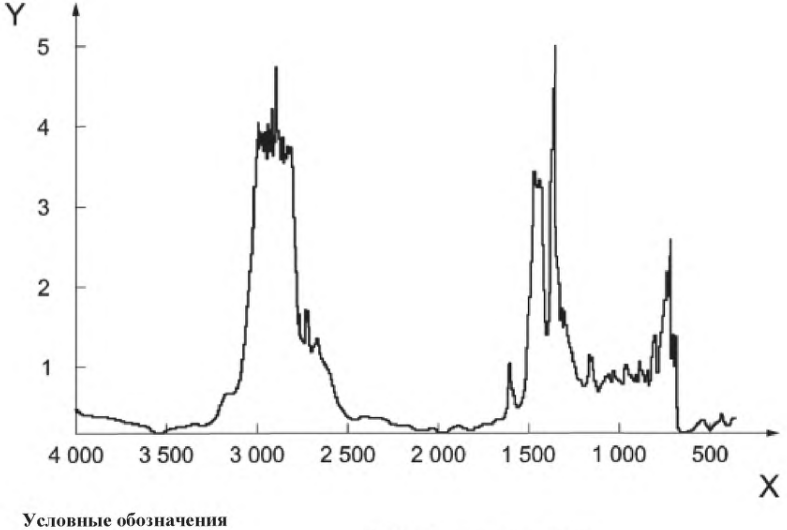
Таблица А.1 предоставляет дополнительную информацию для выбора длины оптического пути и коэффициента разбавления. Все значения в таблице А.1 следует рассматривать как приблизительные эталонные значения. Ячейки, содержащие жирные цифры указывают на предполагаемый основной спектр для испытания. Необходимо братить внимание на линейность. Наилучшие результаты могут быть достигнуты путем определения оптической плотности предпочтительно в среднем спектре средней оптической. Поэтому, основываясь на предварительных испытаниях, должно быть выбрано оптимальное сочетание кювета и коэффициента разбавления. Эти приблизительные значения также могут отличаться за счет разных материалов, из которых сделаны кюветы.

Таблица А.1 - Оценка данных для выбора длины оптического пути и коэффициента разбавления

FAME г/л	FAME % (V/V)	**Поглощение при:**											
		Разбавление											
		нет	нет	нет	1:2	1:2	1:2	1:5	1:5	1:5	1:10	1:10	1:10
		Длина оптического пути кювета, мм			Длина оптического пути кювета, мм			Длина оптического пути кювета, мм			Длина оптического пути кювета, мм		
		(1,0)	0,5	0,1	(1,0)	0,5	0,1	(1,0)	0,5	0,1	0,5	0,1	0,05
0,009	0,001	0,003	0,001										
0,044	0,005	0,012	0,006	0,001	0,01								
0,09	0,010	0,023	0,012	0,002	0,01	0,01							
0,22	0,025	0,058	0,029	0,006	0,03	0,01	—	0,01	0,01	—	—	—	—
0,44	0,050	**0,12**	0,059	0,012	0,06	0,03	0,01	0,02	0,01	—	0,01	—	—
0,88	0,100	**0,23**	**0,12**	0,023	**0,12**	0,06	0,01	0,05	0,02	—	0,01	—	—
2,21	0,25	**0,59**	**0,29**	0,059	**0,29**	**0,15**	0,03	**0,12**	0,06	0,01	0,03	0,01	—
4,42	0,50	**1,17**	**0,59**	**0,12**	**0,59**	**0,29**	0,06	**0,23**	**0,12**	0,02	0,06	0,01	0,01
8,83	1,00	2,33	**1,17**	**0,23**	**1,17**	**0,58**	**0,12**	**0,47**	**0,23**	0,05	**0,12**	0,02	0,01
13,25	1,50	3,51	1,75	**0,35**	1,75	**0,88**	**0,18**	**0,70**	**0,35**	0,07	**0,18**	0,03	0,02
17,66	2,00	4,67	2,33	**0,47**	2,33	**1,17**	**0,23**	**0,93**	**0,47**	0,09	**0,23**	0,05	0,02
22,08	2,50	5,84	2,92	**0,58**	2,92	1,46	**0,29**	**1,17**	**0,58**	**0,12**	**0,29**	0,06	0,03
26,49	3,00	7,00	3,50	**0,70**	3,50	1,75	**0,35**	1,40	**0,70**	**0,14**	**0,35**	0,07	0,04
30,91	3,5	8,17	4,09	**0,82**	4,09	2,04	**0,41**	1,63	**0,82**	**0,16**	**0,41**	0,08	0,04

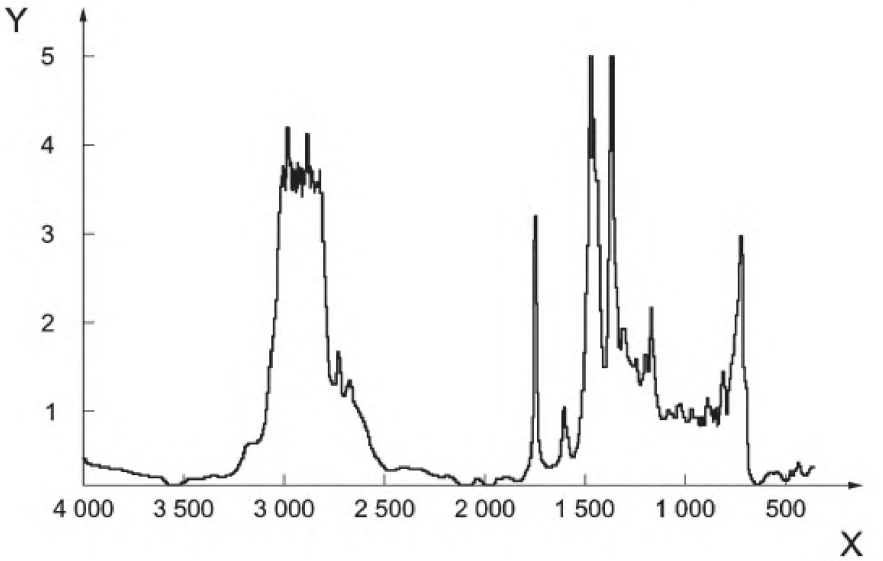
35,32	4,0	9,34	4,67	**0,93**	4,67	2,34	**0,47**	1,87	**0,93**	**0,19**	**0,47**	0,09	0,05
39,74	4,5	10,5	5,26	**1,05**	5,26	2,63	**0,53**	2,10	**1,05**	**0,21**	**0,53**	0,11	0,05
44,15	5,0	11,7	5,84	**1,17**	5,84	2,92	**0,58**	2,34	**1,17**	**0,23**	**0,59**	**0,12**	0,06
48,57	5,5	12,9	6,43	1,29	6,43	3,21	**0,64**	2,57	1,29	**0,26**	**0,65**	**0,13**	0,06
52,98	6,0	14,0	7,01	1,40	7,01	3,50	**0,70**	2,80	1,40	**0,28**	**0,70**	**0,14**	0,07
57,40	6,5	15,2	7,59	1,52	7,59	3,80	**0,76**	3,04	1,52	**0,30**	**0,76**	**0,15**	0,08
88,30	10,0	23,4	11,7	2,34	11,69	5,84	**1,17**	4,67	2,34	**0,47**	**1,17**	**0,23**	**0,12**
132,45	15,0	35,1	17,5	3,51	17,53	8,77	1,75	7,01	3,51	**0,70**	1,76	**0,35**	**0,18**
176,60	*20,0*	*46,7*	*23,4*	*4,67*	*23,37*	*11,69*	*2,34*	*9,35*	*4,67*	**0,93**	*2,34*	**0,47**	**0,23**
220,75	*25,0*	*58,4*	*29,2*	*5,84*	*29,21*	*14,61*	*2,92*	*11,69*	*5,84*	**1,17**	*2,92*	**0,58**	**0,29**
264,90	*30,0*	*70,1*	*35,1*	*7,01*	*35,05*	*17,53*	*3,51*	*14,02*	*7,01*	*1,40*	*3,51*	**0,70**	**0,35**
353,20	*40,0*	*93,5*	*46,7*	*9,35*	*46,75*	*23,37*	*4,67*	*18,70*	*9,35*	*1,87*	*4,68*	**0,93**	**0,47**
441,5	*50,0*	—	*58,44*	*11,68*	—	*29,22*	*5,84*	—	*11,69*	*2,34*	*7,01*	**1,17**	**0,58**
423,84	*60,0*	—	—	*14,03*	—	*0,00*	*7,01*	—	*0,00*	*2,81*	*9,35*	*0,00*	**0,70**

Примеры инфракрасных спектров приведены на рисунках А.1 и А.2. Рисунок А.1 представляет чистое дизельное топливо, а Рисунок А.2 обычное дизельное топливо с 5% (*V/V*) примесью FAME.



Условные обозначения
X волновое число ($см^{-1}$); Y абсорбционная установка.

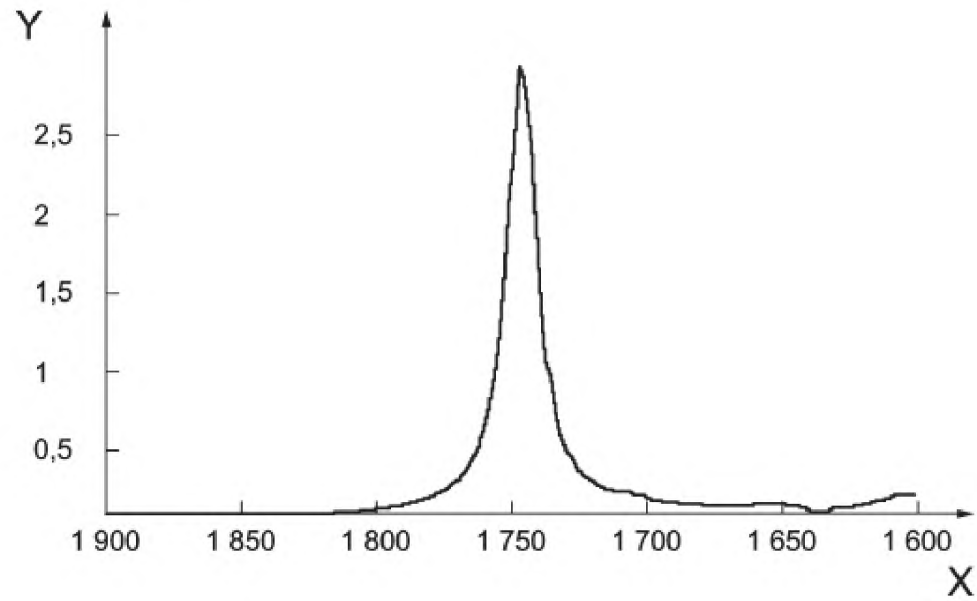
Рисунок А.1 - Пример инфракрасного спектра дизельного топлива (без примесей FAME)



Условные обозначения
X волновое число ($см^{-1}$); Y абсорбционная установка.

Рисунок А.2 - Пример инфракрасного спектра дизельного топлива (с 5% (*V/V*) примесью FAME)

Рисунок 3 показывает чистую абсорбцию после коррекции базовой линии образца, содержащего 4% (*V/V*) FAME, измеренного в бромиде калия в кювете с длиной пути 490 мм. Компенсация фона проводилась с чистым дизельным топливом.



Условные обозначения
X волновое число ($см^{-1}$); Y абсорбционная установка.

Рисунок А.3 - Поглощение в соответствии с процедурой базовой линии для дизельной смеси (4% (*V/V*) FAME)

Библиография

[1] EN ISO 4259, *Нефтепродукты - Определение и применение данных прецизионности в отношении методов испытания (ISO 4259:2006)*

[2] Доклад о проекте Биоскоп, Необходимые улучшения для стандарта биотоплива, EN 14214, апрель 2008, доступен в секретариате CEN/TC 19 (NEN, п/я 5059, 2600 КК Делфт, Нидерланды, energy@nen.nl)

Приложение В. А
(информационное)

Сведения о соответствии государственных стандартов ссылочным европейским стандартам

Таблица В.1 - Сведения о соответствии государственных стандартов ссылочным европейским стандартам

Обозначение и наименование ссылочного европейского стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование государственного стандарта
EN ISO 3170:2004 Нефтепродукты жидкие. Методы ручного отбора проб	IDT	СТ РК ИСО 3170:2006 Нефтепродукты жидкие. Ручные методы отбора проб
EN ISO 3171:1999 Нефтепродукты жидкие. Автоматический отбор проб из трубопроводов.	IDT	СТ РК ИСО 3171:2007 Нефтепродукты жидкие. Жидкие углеводороды. Автоматический отбор проб из трубопроводов.
EN 14214:2008 Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Метиловые эфиры жирных кислот (FAME) для дизельных двигателей. Технические требования и методы испытаний.	-	СТ РК ЕН 14214-2009 Топливо биодизель. Физические свойства. Технические условия и методы контроля.

УДК 665.6-404:[543.42.062:547.271(083.74)(476) **МКС 75.160.20**

Ключевые слова: метиловые эфиры жирных кислот, метод инфракрасной спектроскопии, содержание FAME, дизельное топливо, спектрометрическое измерение

Басуға _____ ж. қол қойылды Пішімі 60х84 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

СТ РК ИСО 14020-2014