



Обозначение D 2887–13

Обозначение:406

**СТАНДАРТНЫЙ МЕТОД РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРЕДЕЛОВ КИПЕНИЯ НЕФТЯНЫХ
ФРАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

**STANDARD TEST METHOD FOR BOILING RANGE
DISTRIBUTION OF PETROLEUM FRACTIONS BY GAS
CHROMATOGRAPHY**

ЗАРЕГИСТРИРОВАНО

**Федеральное агентство
по техническому регулированию и
метрологии (Росстандарт)**

ФБУ «КВФ «ИНТЕРСТАНДАРТ»

Номер регистрации: 2154-13/ASTM

Дата регистрации: 14.10.2013

Москва

2013 год

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

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

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



Обозначение D 2887–13

Обозначение:406

Стандартный метод распределения температурных пределов кипения нефтяных фракций с помощью газовой хроматографии^{1,2}

Данный стандарт выпущен под постоянным обозначением D 2887; число, непосредственно идущее после этого обозначения, указывает на год первоначального принятия стандарта или, в случае его пересмотра, год последнего пересмотра. Число в круглых скобках указывает год последнего переутверждения. Надстрочный индекс ε (эпсилон) указывает редакционные изменения после последнего пересмотра или переутверждения.

Данный стандарт утвержден для применения агентствами Министерства обороны США.

1. Область применения*

1.1 Данный метод испытаний охватывает определение распределения температурных пределов кипения нефтепродуктов. Данный метод испытаний применим к нефтепродуктам и фракциям, имеющим конечную точку кипения 538°C (1000°F) или ниже при атмосферном давлении в соответствии с измерением, выполненным данным методом испытаний. Данный метод

¹ Данный метод испытания находится в ведении Комитета ASTM D02 по нефтепродуктам и смазочным материалам и в непосредственной ответственности Подкомитета D02.04.0H по методам хроматографического распределения.

Настоящее издание утверждено 1 мая 2013 г. Опубликовано в июне 2013 г. Первоначально стандарт утвержден в 197 г. Последнее предыдущее издание утверждено в 2012 г. как D2887-12. DOI: 10.1520/D2887-13.

² Данный стандарт был разработан ASTM International совместно с Институтом энергетики, Лондон. Логотипы ASTM International и EI подразумевают, что стандарты технически эквивалентны, но не предполагают, что оба стандарта оформлены для печати одинаково.

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

испытаний ограничен пробами, имеющими *интервал выкипания*, превышающий 55,5°C (100°F), и упругость паров достаточно низкую, чтобы можно было производить отбор проб при окружающей температуре.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 — Поскольку *интервал выкипания* является разностью двух температур, в преобразовании диапазона температур от одной системы единиц в другую используется только постоянная 1,8°F/°C.

1.1.1 Процедура А (разделы 6 - 14) — Допускает большой выбор колонок и условий анализа, например, насадочные и капиллярные колонки, а также детектор по теплопроводности в дополнение к пламенно-ионизационному датчику. Продолжительность анализа составляет от 14 до 60 мин.

1.1.2 Процедура В (разделы 15 – 23) — Ограничивается только 3 капиллярными колонками и не требует разбавления пробы. Кроме того, Процедура В используется не только для типов проб, описанных в процедуре А, но и для анализа проб, содержащих биодизельные смеси В5, В10 и В20. Продолжительность анализа, при использовании Процедуры В (Ускоренный D 2887), уменьшается примерно до 8 мин.

1.2 Данный метод испытаний не рекомендуется применять для анализа проб бензина или компонентов бензина. Пробы такого типа должны анализироваться с помощью Метода испытаний D 3710.

1.3 Значения, указанные в единицах СИ, должны рассматриваться как стандартные. Значения в скобках приведены только для информации.

1.4 *Данный стандарт не претендует на полноту описания всех мер безопасности, если таковые имеются, связанных с его использованием. Вся ответственность за установление соответствующих правил техники безопасности и мер по охране здоровья, а также определение пределов применимости регламентов до начала использования данного стандарта, лежит на пользователе стандарта.*

2. Ссылочные документы

2.1 Стандарты ASTM:³

D 86 Метод перегонки нефтепродуктов при атмосферном давлении

D 1160 Метод перегонки нефтепродуктов при пониженном давлении

D 2892 Метод перегонки сырой нефти (ректификационная колонна с 15 теоретическими тарелками)

D 3710 Метод определения интервала кипения бензина и бензиновые фракций методом газовой хроматографии

D 4057 Методика ручного отбора проб нефти и нефтепродуктов

D 4626 Методика расчета коэффициентов чувствительности в газовой хроматографии

D 6708 Методика статистической оценки и повышения ожидаемого согласования между двумя методами испытаний, целью которых является измерение одного и того же свойства материала

E 260 Методика для газовой хроматографии с использованием заполненных (насадочных) колонн

E 355 Газовая хроматография. Термины и соотношения

E 516 Методика испытания газохроматографических детекторов по теплопроводности

E 594 Методика проведения испытаний пламенно-ионизационных датчиков, используемых в газовой или сверхкритической жидкостной хроматографии

3. Терминология

3.1 *Определения* — Данный метод испытаний дает ссылку на обычные методики с применением газовой хроматографии, термины и взаимосвязи.

³ Для поиска стандартов ASTM, на которые даны ссылки, посетите вебсайт ASTM www.astm.org или свяжитесь со Службой заказов ASTM по адресу service@astm.org. В отношении информации о томе *Ежегодника стандартов ASTM* см. страницу Document Summary на сайте ASTM.

Подробные определения этих терминов можно найти в Методиках E 260, E 355 и E 594.

3.2 *Определения терминов, специальных для данного стандарта:*

3.2.1 *сектор площади* — площадь, полученная от интегрирования сигналов хроматографического детектора в пределах установленного интервала времени удерживания. В режиме определения сектора площади (см. 6.3.2) параметрами обнаружения пика пренебрегают и интегральный сигнал детектора записывается в виде секторов площади в пределах последовательных временных интервалов фиксированной длительности.

3.2.2 *скорректированный сектор площади* — площадь, скорректированная на смещение нулевой линии путем вычитания сектора площади, точно соответствующей корректируемой, полученной при предварительной записи холостого анализа (хроматограммы без пробы).

3.2.3 *интегральная (суммарная) скорректированная площадь* — сумма полученных скорректированных секторов площади с начала анализа до данного времени удерживания, за вычетом площади, полученной в холостом опыте (например, при прогоне через хроматограф растворителя).

3.2.4 *конечная точка кипения (FBP)* — температура (соответствующая времени удерживания), при которой получают суммарную скорректированную площадь равную 99,5% от общей площади, просчитанной по полученной хроматограмме пробы.

3.2.5 *начальная точка кипения (IBP)* — температура (соответствующая времени удерживания), при которой получают суммарную скорректированную площадь равную 0,5% от общей площади, просчитанной по хроматограмме пробы.

3.2.6 *скорость интегрирования сектора* — период времени, использованный для интегрирования непрерывного (аналогового) сигнала хроматографического детектора в процессе анализа. Скорость выражается в Гц (например, интеграций или секторов в секунду).

3.2.7 *время интегрирования сектора* — время анализа, потраченное на каждый сектор площади в течение всего хроматографического анализа. Время интегрирования сектора измеряется в конце каждого граничащего (смежного) сектора площади.

3.2.8 *общая площадь пробы* — суммарная скорректированная площадь от начальной точки до конечной точки, в которой считается, что хроматографический сигнал возвращается на нулевую линию после полного элюирования пробы.

3.3 Сокращения:

3.3.1 Обычное сокращенное обозначение углеводородных соединений предназначено для указания числа атомов углерода. Чтобы обозначить форму углеводородной цепочки, используют приставку, а подстрочный индекс обозначает число атомов углерода (например, нормальный декан = n -C₁₀; изотетрадекан = i -C₁₄).

4. Сущность метода

4.1 Определение распределения температурных пределов кипения с помощью разгонки имитируют с помощью газовой хроматографии. Неполярная насадочная колонка или колонка в форме открытой трубки (капиллярная колонка) для газовой хроматографии используются для элюирования углеводородных компонентов пробы в порядке возрастания температуры кипения. Температуру колонки повышают с воспроизводимой линейной скоростью, и площадь под хроматографической кривой регистрируют в течение всего анализа. Точки кипения соотносят с осью времени по калибровочной кривой, полученной при тех же самых хроматографических условиях путем анализа известной смеси углеводородов, охватывающих температурные пределы кипения, ожидаемые для испытываемой пробы. Исходя из этих данных, получают распределение температурных пределов кипения фракций пробы.

4.2 Процедура А и Процедура В фактически дают одинаковые результаты. См. разделы 14 и 23, а также соответствующие исследовательские отчеты.

5. Значение и применение

5.1 Определение распределения пределов кипения нефтяных фракций обеспечивает понимание состава исходного сырья и продуктов, связанных с процессами переработки нефти. Газохроматографическая имитация такого определения может быть использована для замены традиционных методов перегонки для контроля операций переработки нефти. Данный метод испытания можно использовать для испытаний на соответствие продукта техническим условиям по взаимной договоренности заинтересованных сторон.

5.2 Распределения пределов кипения, полученные данным методом испытаний, в основном, эквивалентны распределениям, полученным путем перегонки для определения истинной точки кипения (ТВР) (см. Метод испытаний D 2892). Эти распределения, однако, не эквивалентны результатам испытаний с применением перегонки низкой эффективности, таким как результаты, полученные в Методах испытаний D 86 или D 1160.

5.3 Процедура В была испытана с биодизельными смесями и описывает распределение точек кипения сложных метиловых эфиров жирной кислоты растительного и животного происхождения, смешанных с дизельным топливом с ультранизким содержанием серы.

Процедура А

6. Аппаратура

6.1 *Хроматограф* — Используемый газовый хроматограф должен иметь следующие рабочие характеристики:

6.1.1 *Детектор* — Можно использовать детектор по теплопроводности либо пламенно-ионизационный детектор. Детектор должен иметь достаточную чувствительность, чтобы обнаружить 1,0% додекана с высотой пика не менее 10% от полной шкалы на записывающем устройстве в предписанных условиях данного метода испытаний и без потери разрешения, как определено в 9.3.1. При работе с таким уровнем чувствительности стабильность детектора должна быть такой, чтобы дрейф нулевой линии составлял не более 1% полной шкалы в час. Детектор также должен обеспечивать бесперебойную работу при температуре, эквивалентной максимальной применяемой температуре колонки. Соединение колонки с детектором должно быть таким, чтобы между колонкой и детектором не было температуры ниже температуры колонки.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 — Нежелательно работать с детектором теплопроводности при температурах, значительно превышающих максимальную используемую температуру колонки. Работа при высоких температурах только сокращает срок службы детектора и обычно дает более высокие уровни шума и большой дрейф.

6.1.2 *Устройство для программирования температуры колонки* — Хроматограф должен обеспечивать программу линейного температурного режима работы в диапазоне, достаточном для установления времени удерживания не менее 1 мин для ИВР и позволяющем элюирование компонентов с температурой кипения до 538°C (1000°F) до завершения температурного профиля. Скорость программирования должна быть достаточно воспроизводимой, чтобы получить повторяемость времени удерживания в пределах 0,1 мин (6 с) для каждого компонента в калибровочной смеси, описанной в 7.8.

6.1.3 *Криогенное охлаждение колонки* — Если необходимо проанализировать пробы с ИВР меньше 93°C (200°F), потребуется колонка, которая начинает работу при температуре ниже окружающей. Такая работа обычно обеспечивается путем присоединения источника жидкого диоксида углерода либо жидкого азота, регулируемого схемой управления температурой

сушильного шкафа. Следует избегать избыточно низкой начальной температуры колонки для обеспечения того, чтобы стационарная фаза оставалась в жидком состоянии. Начальная температура колонки должна быть достаточно низкой только для того, чтобы получить калибровочную кривую, соответствующую техническим требованиям метода.

6.1.4 *Система ввода пробы* — Система ввода пробы должна обеспечивать непрерывную работу при температуре эквивалентной максимальной используемой температуре колонки, или обеспечивать ввод в колонку с помощью определенных средств программирования всей колонки, включая точку ввода пробы и вплоть до максимальной требуемой температуры. Система ввода пробы должна быть соединена с хроматографической колонкой таким образом, чтобы избежать непрогретых мест.

6.1.5 *Регуляторы потока* — Газовый хроматограф должен быть оснащен регуляторами потока, обеспечивающими поддержание постоянной скорости потока газа-носителя в пределах $\pm 1\%$ по всему рабочему диапазону температуры колонки. Давление на входе газа-носителя, подаваемого в газовый хроматограф, должно быть достаточно высоким, чтобы компенсировать увеличение противодействия в колонке по мере возрастания температуры колонки. Давление впуска равное 550 кПа (80 фунтов на кв. дюйм) считается удовлетворительным для насадочных колонок, описанных в табл. 1. Для капиллярных колонок впускное давление от 10 до 70 кПа (от 1,5 до 10 фунтов на кв. дюйм) считается удовлетворительным.

6.1.6 *Микрошприц* — Для ввода пробы необходим микрошприц.

ПРИМЕЧАНИЕ 3 — Автоматические устройства для отбора проб или другие средства отбора проб, такие как заключение в индиевую оболочку, можно использовать при условии, что система будет работать при температуре, достаточно высокой, чтобы полностью испарить углеводороды, имеющие температуру кипения при атмосферном давлении равную 538°C (1000°F), и система отбора проб должна быть соединена с хроматографической колонкой таким образом, чтобы избежать непрогретых мест.

Таблица 1. Типичные рабочие условия

Насадочная колонка	1	2	3	4	Капиллярная колонка	5	6	7
Длина колонки, м (фут)	1,2 (4)	1,5 (5)	0,5 (1,5)	0,6 (2)	Длина колонки (м)	7,5	5	10
Наружный диаметр колонки, мм (дюйм)	6,4 (1/4)	3,2 (1/8)	3,2 (1/8)	6,4 (1/8)	Внутренний диаметр колонки (мм)	0,53	0,53	0,53
Жидкая фаза	OV-1	SE-30	UC-W98	SE-30	Стационарная фаза	DB-1	HP-1	HP-1
Процент жидкой фазы	3	5	10	10	Толщина стационарной фазы (м)	1,5	0,88	2,65
Поддерживающий материал	S ^A	G ^B	P ^C	P ^C	Газ-носитель	азот	гелий	гелий
Размер частиц поддерживающего материала (меш)	60/80	60/80	80/100	60/80	Скорость потока газа-носителя, мл/мин	30	12	12
Начальная температура колонки, °C	-20	-40	-30	-50	Начальная температура колонки, °C	40	35	35
Конечная температура колонки, °C	360	350	360	390	Конечная температура колонки, °C	340	350	350
Программируемая скорость, °C/мин	10	6,5	10	7,5	Программируемая скорость, °C/мин	10	10	20
Газ-носитель	гелий	гелий	N ₂	гелий	Детектор	FID	FID	FID
Поток газа-носителя, мл/мин	40	30	25	60	Температура детектора, °C	350	380	370
Детектор	ТС	FID	FID	ТС	Температура впрыскивателя, °C	340	охлаждение колонки	охлаждение колонки
Температура детектора, °C	360	370	360	390	Размер пробы, мкл	0,5	1	0,1-0,2
Температура порта ввода пробы, °C	360	370	350	390	Концентрация пробы, % по массе	25	2	чистая
Размер пробы, мкл	4	0,3	1	5				

^A Diatorport S: обработанный силаном.

^B Хромосорб G (AW-DMS)

^C Хромосорб P, промытый кислотой

6.2 Колонка — Можно использовать любую колонку и любые условия, которые обеспечат разделение типичных нефтяных углеводородов в порядке возрастания точки кипения и удовлетворяют требованиям к рабочим характеристикам колонки, установленным в 9.3.1 и 9.3.3. Успешно применяемые колонки и условия приведены в табл. 1.

6.3 Система сбора данных:

6.3.1 Записывающее устройство — Можно использовать записывающий потенциометр или аналогичное устройство с полномасштабным временем отклика 2 с или меньше.

6.3.2 Интегратор — Должны быть обеспечены средства для определения интегральной площади под хроматографической кривой. Это можно осуществить с помощью системы сбора хроматографических данных на базе компьютера, либо автоматическая операция может производиться с помощью электронного интегрирования. Система интегратор/компьютер должна иметь нормальное программное обеспечение для выполнения хроматографии: измерения времени удерживания и площадей пиков элюирующих компонентов (режим обнаружения пика). Кроме того, система должна обеспечивать

преобразование непрерывно интегрируемого сигнала детектора в сектор площади фиксированной продолжительности. Эти смежные сектора площади, собранные в ходе всего испытания, хранятся для последующей обработки. Электронный диапазон интегратор/компьютер (например, 1В, 10В) должен попадать в линейный диапазон используемой системы детектор/электронметр. Система должна обеспечивать вычитание сектора площади холостого опыта из соответствующего сектора площади испытываемой пробы.

ПРИМЕЧАНИЕ 4 — Некоторые газовые хроматографы имеют встроенный в оперативную программу алгоритм, который обеспечивает сохранение в памяти математической модели профиля нулевой линии. Этот профиль автоматически вычитается из сигнала детектора при последующих анализах проб для компенсации смещения нулевой линии. Некоторые системы интегрирования также хранят и автоматически вычитают холостой анализ из последующих аналитических определений.

7. Реактивы и материалы

7.1 *Чистота реактивов* — Во всех испытаниях следует использовать химические вещества аналитической чистоты. Если не указано иное, подразумевается, что все реактивы должны соответствовать техническим условиям Американского химического общества, где такие технические условия можно получить.⁴ Могут быть использованы реактивы и других марок, если предварительно установлено, что данный реактив достаточно высокой степени чистоты, применение которого не снизит степени точности результатов испытаний.

7.2 *Жидкая фаза для колонок* — Метилсиликоновые смолы и жидкости обеспечивают надлежащие хроматографические характеристики элюирования углеводородов для данного метода испытаний.

⁴ *Химические реактивы, Спецификации Американского химического общества*, Американское химическое общество, Вашингтон, DC. Предложения по испытаниям реагентов, не перечисленных Американским химическим обществом, см. *Analar Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, Великобритания, и *United States Pharmacopeia and National Formulary*, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

7.3 *Твердая подложка для насадочных колонок* — Обычно рекомендуется использовать инфузорию землю для хроматографии, с размером частиц в диапазоне от 60 до 100 меш.

7.4 *Газ-носитель* — Гелий или азот высокой чистоты. (**Предупреждение** — Гелий и азот являются сжатыми газами под высоким давлением.) Рекомендуется дополнительная очистка с помощью молекулярных сит или других подходящих веществ, чтобы удалить воду, кислород и углеводороды. Применяемое давление должно быть достаточным, чтобы обеспечить постоянную скорость потока газа-носителя (см. 6.1.5).

7.5 *Водород* — Водород высокой чистоты (например, не содержащий углеводородов) используют как топливо для пламенно-ионизационного детектора (FID). (**Предупреждение** – Водород исключительно огнеопасен при высоком давлении.)

7.6 *Воздух* — Сжатый воздух высокой степени чистоты (например, не содержащий углеводородов) используют в качестве окислителя для пламенно-ионизационного детектора (FID). (**Предупреждение** — Сжатый воздух является газом под высоким давлением и поддерживает горение.)

7.7 *Испытательная смесь для определения разрешающей способности колонки* – Для насадочных колонок номинальная смесь из 1% по массе каждого из парафинов $n\text{-C}_{16}$ и $n\text{-C}_{18}$ в подходящем растворителе, таком как n -октан используется для определения разрешающей способности колонки. (**Предупреждение** — n -Октан огнеопасен и вреден для дыхания). Калибровочную смесь, установленную в 7.8.2, можно использовать в качестве альтернативы, при условии, что концентрация компонентов $n\text{-C}_{16}$ и $n\text{-C}_{18}$ номинально равна 1,0% по массе каждого. Для капиллярных колонок используют смесь, установленную в 7.8.3.

Таблица 2. Температуры кипения нормальных парафинов^{A,B}

Число атомов углерода	Точка кипения, °C	Точка кипения, °F	Число атомов углерода	Точка кипения, °C	Точка кипения, °F
1	-162	-259	23	380	716
2	-89	-127	24	391	736
3	-42	-44	25	402	755
4	0	31	26	412	774
5	36	97	27	422	791
6	69	156	28	431	808
7	98	209	29	440	825
8	126	258	30	449	840
9	151	303	31	458	856
10	174	345	32	466	870
11	196	385	33	474	885
12	216	421	34	481	898
13	235	456	35	489	912
14	254	488	36	496	925
15	271	519	37	503	937
16	287	548	38	509	948
17	302	576	39	516	961
18	316	601	40	522	972
19	330	626	41	528	982
20	344	651	42	534	993
21	356	674	43	540	1004
22	369	695	44	545	1013

^A Проект API 44, октябрь 31, 1972г. представляет первичные данные по точкам кипения нормальных парафинов, приведенных в табл. 2. Однако несколько лет спустя некоторые данные, включенные в Проект API 44 (Проект по углеводородам Центра исследований термодинамики) и Метод испытаний D 2887, были изменены и не являются эквивалентными. Табл. 2 представляет современные значения точек кипения нормальных парафинов, принятые подкомитетом D02.04 и определенные во всех методах испытания, находящихся под юрисдикцией отдела D02.04.0H.

^B Метод испытаний D 2887 традиционно использовал для калибровки точки кипения *n*-парафинов, округленные до 1 градуса. Точки кипения, приведенные в табл. 2, верны с точностью до целого числа как для значения в градусах Цельсия, так и в градусах Фаренгейта. Однако, если выполняется преобразование из одних единиц в другие, а затем округление до целого числа, то результат не согласуется с табличным значением для нескольких соединений. Например, точка кипения *n*-пентана равна 98,425°C, которую округляют до 98°C в таблице. Однако, преобразование 98,425°C дает 209,165°F, а преобразование 98°C дает 208,4°F, что при округлении дает 208°F, а не 209°F. На углеводороды с числом атомов углерода 2, 4, 7, 8, 9, 13, 14, 15, 16, 25, 27 и 32 округление не влияет.

7.8 Калибровочная смесь — Точно взвешенная смесь приблизительно равных по массе количеств *n*-углеводородов, растворенных в дисульфиде углерода (CS₂). (**Предупреждение** – Дисульфид углерода исключительно летуч, огнеопасен и токсичен.) Эта смесь должна охватывать пределы кипения от *n*-C₅ до *n*-C₄₄, но не обязательно включать углеводород, соответствующий каждому числу атомов углерода. (См. прим. 5).

7.8.1 Как минимум одно соединение в смеси должно иметь точку кипения ниже ИВР пробы, и как минимум одно – выше FBP пробы. Точки кипения *n*-парафинов приведены в табл. 2.

7.8.1.1 Если необходимо, чтобы калибровочная смесь содержала соединение, имеющее температуру кипения ниже температуры начала кипения пробы, можно добавить пропан или бутан в калибровочную смесь, не количественно, барботируя газообразное соединение через калибровочную смесь в ампуле, герметизированной резиновой мембраной, используя наполненный газом шприц.

ПРИМЕЧАНИЕ 5 — Считается, что калибровочные смеси, содержащие нормальные парафины с числом атомов углерода 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 24, 28, 32, 36, 40 и 44, обеспечивают достаточное количество точек, чтобы построить надежную калибровочную кривую.

7.8.2 *Насадочные колонки* — Рекомендуется, чтобы конечная концентрация составляла приблизительно 10 частей *n*-парафиновой смеси на 100 частей CS₂.

7.8.3 *Капиллярные колонки* — Рекомендуется, чтобы конечная концентрация составляла приблизительно 1 часть *n*-парафиновой смеси на 100 частей CS₂.

7.9 *Эталон газойля № 1 или № 2* — Эталонная проба, которая проанализирована лабораториями, участвующими в совместном исследовании данного метода испытаний. Согласованные значения для распределения температурных пределов кипения такой пробы приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3. Эталон газойля № 1^A для Метода испытаний D 2887

% выхода	Партия 1		Партия 2		Допустимое расхождение	
	°C	°F	°C	°F	°C	°F
IBP	114	238	115	240	7.6	13.7
5	143	289	151	304	3.8	6.8
10	169	336	176	348	4.1	7.4
15	196	384	201	393	4.5	8.1
20	221	429	224	435	4.9	8.7
25			243	470		
30	258	496	259	499	4.7	8.4
35			275	527		
40	287	548	289	552	4.3	7.7
45			302	576		
50	312	594	312	594	4.3	7.7
55			321	611		
60	332	629	332	629	4.3	7.7
65	343	649	343	649		
70	354	669	354	668	4.3	7.7
75	364	688	365	690		
80	376	709	378	712	4.3	7.7
85	389	732	391	736		
90	404	759	407	764	4.3	7.7
95	425	797	428	803	5.0	9.0
FBP	475	887	475	888	11.8	21.2

^A Согласующиеся результаты для партии 1 и партии 2 получены от 30 лабораторий в 1995 г. (соответствующие данные имеются в штаб-квартире ASTM International и могут быть получены путем запроса исследовательского отчета RR:D02-1407).

Таблица 4. Эталон газойля № 2^A для Метода испытаний D 2887

% выхода	Допустимое расхождение		Допустимое расхождение	
	°C	°F	°C	°F
IBP	106	223	7,0	12,6
5	173	343	4,1	7,4
10	196	384	4,4	8,0
15	216	420	4,7	8,5
20	233	452	5,0	9,0
25	251	483
30	267	512	4,8	8,6
35	283	541
40	298	568	4,3	7,7
45	310	590
50	321	610	4,3	7,7
55	331	629	4,3	7,7
60	342	647	4,3	7,7
65	350	662	4,3	7,7
70	358	677	4,3	7,7
75	368	694	4,3	7,7
80	378	712	4,3	7,7
85	390	734	4,3	7,7
90	406	763	4,3	7,7
95	431	808	5,0	9,0
FBP	496	925	11,8	21,2

^A Согласующиеся результаты эталона газойля № 2 получены от 32 лабораторий в 2009 г.

8. Отбор проб

8.1 Пробы для анализа данным методом испытаний следует получать в соответствии с методиками, установленными в Методике D 4057.

8.2 Образцы для испытания должны быть гомогенными и не содержать пыли и нерастворенного материала.

9. Подготовка аппаратуры

9.1 *Хроматограф* — Прибор готовят к работе в соответствии с инструкциями изготовителя. Типичные рабочие условия приведены в табл. 1.

9.1.1 При использовании FID регулярно удаляют отложения, образовавшиеся на детекторе из продуктов распада, образующихся при горении силиконовой жидкостной фазы. Эти отложения изменяют характеристики отклика детектора.

9.1.2 Если система впуска пробы нагрета выше 300°C (572°F), холостой анализ необходимо выполнять после установки новой мембраны, чтобы гарантировать, что при испарении с мембраны не возник паразитный отклик детектора. При обычно используемых в данном методе испытаний уровнях чувствительности кондиционирование мембраны при рабочей температуре системы впуска пробы в течение нескольких часов сведут эту проблему к минимуму. Рекомендуется менять мембрану в конце серии анализов, а не перед началом новой серии.

9.2 Подготовка колонки:

9.2.1 *Насадочные колонки* — Можно использовать любой удовлетворительный метод, с помощью которого колонку приводят в состояние, удовлетворяющее требованиям 9.3.1 и 9.3.3. В общем, загрузку жидкостной фазы используют от 3 до 10%. Кондиционируют колонку при максимальной рабочей температуре, чтобы снизить смещение нулевой линии в

результате уноса субстрата из колонки. Колонку можно кондиционировать очень быстро и эффективно, используя следующую методику:

9.2.1.1 Соединяют колонку с впуском, оставляя конец для присоединения детектора свободным.

9.2.1.2 Тщательно продувают через колонку газ-носитель при комнатной температуре.

9.2.1.3 Отключают газ-носитель и дают давлению в колонке полностью снизиться.

9.2.1.4 Герметизируют открытый конец (для детектора) колонки с помощью подходящего фитинга.

9.2.1.5 Поднимают температуру колонки до максимальной рабочей температуры.

9.2.1.6 Выдерживают колонку при этой температуре в течение не менее 1 ч, не пропускавая через нее поток.

9.2.1.7 Охлаждают колонку до комнатной температуры.

9.2.1.8 Снимают колпачок с конца колонки для детектора и включают подачу газа-носителя.

9.1.2.9 Программируют повышение температуры в колонке до максимального несколько раз при нормальном потоке газа-носителя. Соединяют свободный конец колонки с детектором.

9.1.2.10 Альтернативный метод кондиционирования колонки, который считается эффективным для колонок с начальной загрузкой жидкостной фазы 10%, включает продувку колонки газом-носителем при нормальной скорости потока и выдерживании колонки при максимальной рабочей температуре в течение 12 - 16 ч, не присоединяя детектор.

9.2.2 *Капиллярные колонки* — Капиллярные колонки со стационарными фазами со сшивкой или связующим веществом можно приобрести у разных изготовителей обычно уже предварительно кондиционированными. Эти колонки имеют значительно более низкий унос, чем насадочные.

Кондиционирование такой колонки менее критично, но, тем не менее, может потребоваться. Колонку можно кондиционировать очень быстро, используя следующую методику:

9.2.2.1 После того, как капиллярная колонка правильно установлена в газовый хроматограф и испытана на отсутствие протечек, устанавливают поток газа через колонку и детектор. Перед нагреванием колонки дают системе промыться газом-носителем при комнатной температуре не менее 30 мин.

9.2.2.2 Увеличивают температуру термошкафа на 5 – 10 °С в минуту до конечной рабочей температуры и выдерживают в течение 30 мин.

9.2.2.3 Прогоняют хроматограф через температурный цикл несколько раз, пока не получат устойчивую нулевую линию.

9.3 Технические требования к рабочим характеристикам системы:

9.3.1 *Разрешение колонки* — Разрешение колонки, на которое влияют как физические параметры колонки, так и рабочие условия, оказывает влияние на определение распределения температурных пределов кипения. Поэтому разрешение задается, чтобы поддерживать эквивалентность между разными системами (лабораториями), участвующими в испытаниях данным методом. Разрешение определяют с помощью уравнения 1 и парафинов C_{16} и C_{18} , входящих в состав испытательной смеси для анализа разрешения колонки (см. 7.7 и раздел 10), и показано на рис. 1. Разрешение (R) должно быть не менее трех при идентичных условиях, используемых для анализов проб:

$$R = 2(t_2 - t_1) / [1,699(w_2 + w_1)] \quad (1)$$

где:

R - разрешение,

t_1 - время появления пика n - C_{16} , макс.,

t_2 - время появления пика n - C_{18} , макс.,

w_1 - ширина пика n - C_{16} на середине высоты, и

w_2 - ширина пика n - C_{18} на середине высоты.

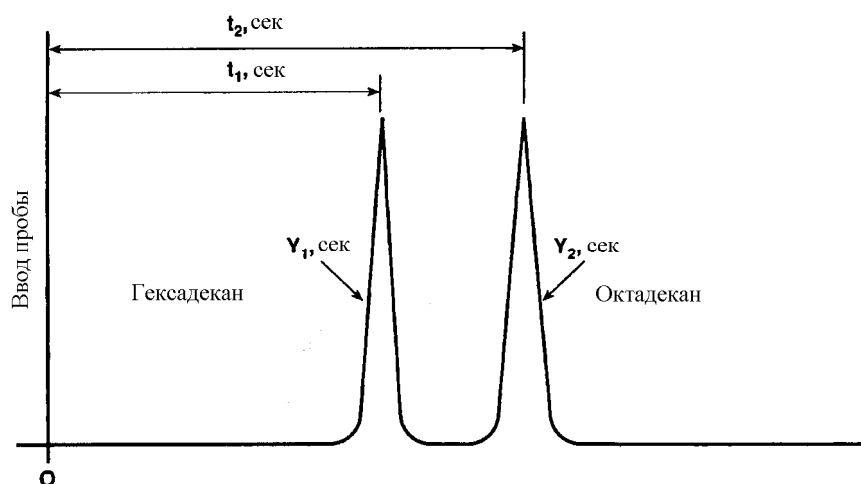


Рис. 1. Параметры разрешения колонки

9.3.2 *Калибровка отклика детектора* — Данный метод испытаний предполагает, что отклик детектора на углеводороды нефти пропорционален массе отдельных компонентов. Это необходимо проверить, когда система вводится в эксплуатацию и когда в системе производятся изменения или изменяют рабочие параметры. Анализируют калибровочную смесь с помощью методики, аналогично той, которую используют для анализа проб (см. раздел 10). Рассчитывают относительный коэффициент отклика для каждого n -парафина (относительно n -декана) в соответствии с Методикой D4626 и уравнением 2:

$$F_n = (M_n/A_n)/(M_{10}/A_{10}) \quad (2)$$

где:

F_n - относительный коэффициент отклика,

M_n - масса n -парафина в смеси,

A_n - площадь пика n -парафина в смеси,

M_{10} - масса n -декана в смеси, и

A_{10} - площадь пика n -декана в смеси.

Относительный коэффициент отклика (F_n) каждого n -парафина не должен отклоняться от единицы (1) более чем на $\pm 10\%$.

9.3.3 *Элюентные (элюиционные) характеристики колонки* — Материал колонки, стационарная фаза или другие параметры могут повлиять на порядок элюирования непарафиновых компонентов пробы, вызывая отклонения от зависимости ТВР от времени удерживания. Если используют стационарные фазы, отличные от тех, на которые ссылается 7.3, время удерживания некоторых алкилбензолов (например, *о*-ксилола, *n*-бутилбензола, 1,3,5-триизопропилбензола, *n*-децилбензола и тетрадецилбензола) по пределам кипения следует проанализировать, чтобы убедиться, что колонка разделяет смесь в соответствии с порядком точки кипения (см. Приложение X1).

10. Калибровка и стандартизация

10.1 *Протокол последовательности анализа* — Определяют и используют предварительно установленный график проведения анализа, предназначенный для достижения максимальной производительности определений. График должен включать охлаждение колонки до начальной (стартовой) температуры, время приведения в равновесие, ввод пробы и пуск системы, анализ и время выдерживания при конечной верхней температуре.

10.1.1 После установления хроматографических условий в соответствии с требованиями к рабочим характеристикам, программируют увеличение температуры колонки до максимальной температуры, которая будет использована в анализе, и удерживают эту температуру в течение выбранного времени. Следуя протоколу последовательности анализа, охлаждают колонку до начальной стартовой температуры.

10.1.2 В процессе охлаждения и времени достижения равновесия приводят в готовность систему интегратор/компьютер. Если выполняют калибровку времени удерживания или отклика детектора, используют режим обнаружения пика. Для определения компенсации нулевой линии и анализа проб используют режим интегрирования секторов площади. Рекомендуемая скорость интегрирования секторов для данного метода испытаний указана в

12.1.2. Можно использовать другие скорости интегрирования секторов, если не выходить за пределы 0,02 и 0,2% от времени удерживания последнего калибровочного компонента (C_{44}). Если введено положение о накоплении (группировании) данных секторов в этих пределах до определения распределения температурных пределов кипения, можно использовать более высокую скорость интегрирования секторов, что может потребоваться и по иным причинам.

10.1.3 После установления точного времени по графику, вводят калибровочную смесь или пробу в хроматограф или не производят ввода (холостой опыт, контроль нулевой линии). В момент ввода включают временной цикл хроматографа и сбор данных интегратором/компьютером. Следуют протоколу последовательности анализа для всех последующих повторяющихся анализов или калибровок. Поскольку невозможно ожидать полного разрешения пиков пробы, нельзя в процессе анализа изменять настройку чувствительности детектора.

10.2 *Анализ компенсации нулевой линии* — Анализ компенсации нулевой линии, или контроль нулевой линии (холостой опыт), выполняют в точном соответствии с анализом пробы, за исключением собственно ввода пробы. Холостой анализ необходимо выполнять не менее одного раза в день. Холостой анализ необходим по причине обычно возникающей нестабильности нулевой линии, и результат холостого анализа вычитают из результатов анализа проб, чтобы устранить из хроматографических данных сектор площади, не связанный с пробой. Холостой анализ обычно выполняют до анализа проб, но может оказаться полезным осуществлять его между пробами или в конце анализа пробы, чтобы обеспечить дополнительные данные, касающиеся работы прибора или уноса остатка пробы из предыдущих анализов проб. Необходимо уделить внимание всем факторам, которые влияют на стабильность нулевой линии, таким как унос из колонки, испарение на мембране, контроль температуры, постоянство потока газа-носителя, протечки, дрейф прибора и т.д.

Периодический холостой анализ для контроля нулевой линии следует выполнять после выполнения протокола последовательности анализа, чтобы подтвердить стабильность нулевой линии.

ПРИМЕЧАНИЕ 6 — Если в газовом хроматографе обеспечена автоматическая корректировка нулевой линии (см. прим. 4), может не потребоваться дальнейшая корректировка секторов площади. Однако, если электронный сдвиг прибавляется к сигналу после компенсации нулевой линии, дополнительная коррекция сектора площади может потребоваться в форме вычитания сдвига. Необходимо обратиться к специальным инструкциям к прибору, чтобы определить, прибавляется ли сдвиг к сигналу. Если используемый алгоритм не ясен, данные сектора площади можно изучить и определить, нужна ли последующая поправка. Определяют, прибавлен ли сдвиг к компенсированному сигналу, изучая скорректированные секторы площади тех промежутков времени, которые предшествовали элюированию хроматографически неудерживаемого (несорбирующегося) вещества. Если эти скорректированные секторы площади (представляющие истинную нулевую линию) отклоняются от нуля, вычитают среднее этих скорректированных секторов площади из каждого скорректированного сектора площади в анализе.

10.3 *Калибровка времени удерживания от температуры кипения* — Для того, чтобы анализировать пробы, должна выполняться калибровка времени удерживания от температуры кипения. Вводят соответствующую аликвоту (от 0,2 до 2,0 мкл) калибровочной смеси (см. 7.8) в хроматограф, используя протокол последовательности анализа. Получают обычную запись данных (обнаружение пика), чтобы определить время удерживания пиков и площади пиков для каждого компонента. Если необходимо составить протокол распределения температурных пределов кипения, собирают записи времени интегрирования сектора площади.

10.3.1 Проверяют хроматограмму калибровочной смеси для подтверждения смещенных (скошенных, негауссовой формы) пиков. Скошенность часто является показанием перегрузки колонки пробой, которая дает смещение вершины пика относительно пиков, которые получаются без перегрузки. Искажение измерения времени удерживания и, следовательно, ошибки в определении температур кипения будут возникать, если произойдет

перегрузка колонки. Загрузка жидкостной фазы колонки имеет непосредственное влияние на приемлемый размер пробы. Снова анализируют калибровочную смесь, используя меньший размер пробы или более разбавленный раствор, чтобы избежать искажения пиков.

10.3.2 Составляют калибровочную таблицу на основе результатов анализа калибровочной смеси путем регистрации времени появления максимума каждого пика и температуры кипения в градусах Цельсия (или Фаренгейта) для каждого компонента смеси. Температуры кипения *n*-парафинов приведены в табл. 2.

10.3.3 Наносят на график время удерживания каждого пика в зависимости от соответствующей нормальной температуры кипения этого компонента в градусах Цельсия (или Фаренгейта), как показано на рис. 2.

10.3.4 В идеале калибровочный график зависимости времени удержания от соответствующей температуры кипения является прямой, однако, на практике хроматограф не может работать таким образом, чтобы кривизна полностью отсутствовала. Самый большой потенциал отклонения от линейности связывают с парафинами, имеющими более низкие температуры кипения. Они элюируют из колонки относительно быстро и имеют самое большое отличие в температурах кипения. В общем, чем ниже ИВР пробы, тем ниже будет начальная (стартовая) температура анализа. Хотя экстраполяция кривой в верхней части более точная, калибровочные точки должны окружать («брать в скобки») интервал кипения пробы как в верхней, так и в нижней части графика.

10.4 *Анализ эталона газойля* — Эталон газойля используют для верификации хроматографического процесса и расчетов, включенных в данный метод испытаний. Выполняют анализ газойля в соответствии с протоколом последовательности операций. Собирают данные по секторам площади и обеспечивают отчет о распределении точек кипения, как в разделах 12 и 13.

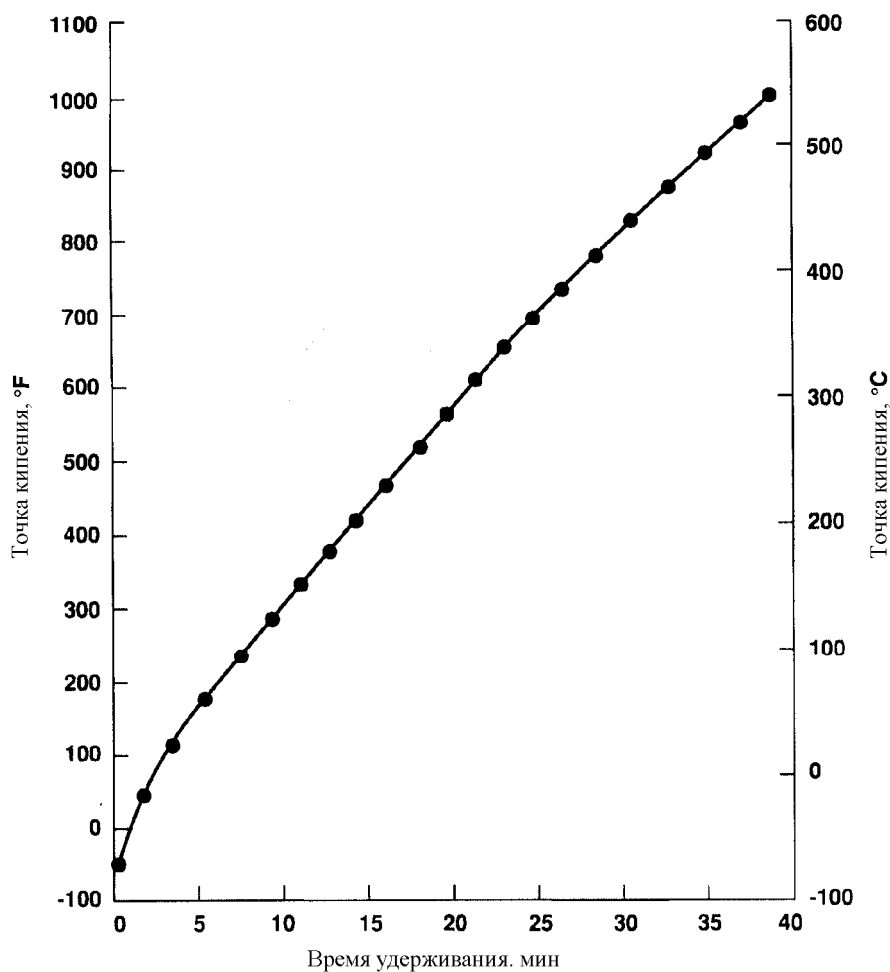


Рис. 2. Типичная калибровочная кривая

10.4.1 Результаты данного анализа эталона должны согласовываться со значениями, приведенными в табл. 3 в пределах диапазона, установленного воспроизводимостью метода испытаний (см. 14.1.2). Если это не соответствует критериям в табл. 3, проверяют, что все аппаратное оборудование работает должным образом и все параметры настройки соответствуют рекомендациям изготовителя. Повторно выполняют калибровку времени удерживания от температуры кипения как описано в 10.3.

10.4.2 Выполняют испытание на соответствие техническим условиям с помощью эталона газойля раз в день или так часто, как требуется для установления надежности постоянного соответствия с 10.4.1.

11. Методика

11.1 Подготовка пробы:

11.1.1 Количество вводимой пробы не должно перегружать стационарную фазу колонки или выходить за пределы линейного диапазона детектора. Проба с узким интервалом кипения потребует меньшего размера вводимой пробы, чем проба с более широким интервалом кипения.

11.1.1.1 Чтобы определить линейный диапазон детектора, см. Методику E 594 для пламенно-ионизационных детекторов, или Методику E 516 для детекторов по теплопроводности.

11.1.1.2 Возможности стационарной фазы колонки можно оценить по хроматограмме калибровочной смеси (см. 9.3.2). Различные объемы калибровочного эталона можно вводить для нахождения количества компонента, которое стационарная фаза может выдержать без перегрузки (см. 10.3.1). Отмечают высоту пика для этого количества пробы. Максимальная интенсивность сигнала от пробы не должна превышать эту высоту пика.

11.1.2 Пробы, которые имеют достаточно низкую вязкость, чтобы их можно было вводить с помощью шприца при комнатной температуре, можно вводить в чистом виде. Пробы такого типа также можно разбавить CS_2 , чтобы контролировать количество введенной пробы в соответствии с 11.1.1.

11.1.3 Пробы, слишком вязкие или воскообразные, чтобы вводить их шприцем, можно разбавить CS_2 .

11.1.4 Типичные объемы пробы для ввода приведены ниже.

Насадочные колонки:

Загрузка стационарной фазы, %	Объем пробы в чистом виде, мкл
10	1,0
5	0,5

Капиллярные колонки:

Толщина пленки, μ	Объем пробы в чистом виде, мкл
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

11.2 *Анализ пробы* — Следуя протоколу последовательности операций в анализе, вводят аликвоту пробы в газовый хроматограф. Собирают запись смежных секторов площади в течение всего анализа.

12. Расчет⁵

12.1 *Требования к скорости сбора данных:*

12.1.1 Количество секторов, необходимых в начале сбора данных, зависит от хроматографических переменных, таких как поток в колонке, толщина пленки в колонке и начальная температура колонки, а также длина колонки. Кроме того, уровень сигнала детектора должен быть как можно ниже при начальной температуре анализа. Для точной установки сигналов на ноль уровень сигнала детектора в начале цикла должен быть одинаковым как для пробы, так и для холостого анализа.

12.1.2 Частоту отбора проб следует регулировать так, чтобы до начала элюирования пробы или растворителя было получено как минимум статистически значимое количество секторов. Например, если время до начала элюирования пробы составляет 0,06 мин (3,6 с), то при скорости отбора проб в 5 Гц получится 18 секторов. Однако при скорости в 1 Гц получится только 3,6 секторов, что будет недостаточно для выставления нуля сигналов. В большей степени, чем установка количества секторов, важно выбрать сегмент исходного времени, то есть одну или две секунды. Убедитесь, что наименьшее число секторов, равно 5 или больше.

12.1.3 Убедитесь, что ширина сектора, используемого для получения хроматограммы пробы такая же, как и используемая для хроматограммы при холостом анализе.

12.2 *Смещение хроматограмм для пробы и холостой пробы* — Выполняют смещение сектора для хроматограммы пробы и хроматограммы

⁵ Соответствующие данные имеются в штаб-квартире ASTM International и могут быть получены путем запроса исследовательского отчета RR:D02-1477.

холостой пробы. Эта операция необходима для того, чтобы скорректировать сигнал при его перемещении с исходной координаты. Это достигается путем определения среднего смещения сектора от секторов, аккумулялированных в первом сегменте (то есть в первом s), и проведения расчета стандартного отклонения для первых N аккумулялированных секторов. Это выполняется как для сигнала пробы, так и сигнала нулевой линии.

12.2.1 *Смещение для пробы:*

12.2.1.1 Рассчитывают среднее смещение сектора на хроматограмме пробы, используя первую секунду полученных секторов. Убедитесь в том, что никакая проба в течение этого времени не элюировала и количество полученных секторов минимум 5. Отбрасывают все из первых N выбранных секторов, которые выпадают из диапазона стандартного отклонения среднего значения, и повторно рассчитывают среднее значение. Это позволит исключить любую площадь, которая могла появиться благодаря возможному нарушению нулевой линии при впрыскивании.

12.2.1.2 Вычитают среднее смещение сектора из всех секторов хроматограммы пробы. Устанавливают отрицательные сектора на нуль. Это обнулит хроматограмму.

12.2.2 *Смещение для холостой пробы:*

ПРИМЕЧАНИЕ 7 — Если вы используете электронную компенсацию нулевой линии, то перейдите к 12.4. При этом строго рекомендуется, чтобы при методе смещения использовались секторы, отобранные при холостом опыте с или без растворителя в зависимости от того, как была приготовлена проба. Используют эти отобранные при холостом опыте секторы для расчетов смещения или нуля.

12.2.2.1 Повторяют 12.2.1, используя таблицу холостого анализа.

12.3 *Смещение хроматограммы пробы с помощью холостой хроматограммы* — Вычитают из каждого сектора в таблице хроматограммы пробы соответствующий сектор в таблице хроматограммы холостой пробы. Отрицательные сектора обнуляют.

12.4 *Определение времени начала элюирования пробы:*

12.4.1 *Расчет общей площади* — Добавляют в таблицу значения всех скорректированных секторов. Если анализируемая проба имеет пик растворителя, то начинают подсчет площади с той точки, где пик растворителя полностью элюировал. В противном случае стартуют с первого скорректированного сектора.

12.4.2 *Расчет темпа изменения между каждыми двумя следующими друг за другом секторами площади* — Начинают с сектора, указанного в 12.4.1 и двигайтесь далее. Темп изменения можно получить путем вычитания площади сектора из площади предыдущего смежного сектора и деления на ширину сектора. Момент времени, где темп изменения впервые превышает 0,0001% в секунду от общей площади (см. 12.4.1) считается временем начала элюирования пробы. Чтобы уменьшить вероятность помех или электронного пика, ошибочно указывающих на время начала элюирования пробы, можно использовать среднее 1-с значение сектора вместо отдельного сектора. Для нулевых линий помех может потребоваться среднее значение сектора более 1 с.

12.5 *Определите время окончания элюирования пробы:*

12.5.1 *Расчет темпа изменения между каждыми двумя следующими друг за другом секторами площади* — Начинают с конца цикла и работают в обратном направлении. Темп изменения можно получить путем вычитания площади сектора из площади предыдущего смежного сектора и деления на ширину сектора. Момент времени, где темп изменения впервые превышает 0,0001% в секунду от общей площади (см. 12.4.1) считается временем окончания элюирования пробы. Чтобы уменьшить вероятность помех или электронного пика, ошибочно указывающих на время окончания элюирования пробы, можно использовать среднее 1-с значение сектора вместо отдельного сектора. Для нулевых линий помех может потребоваться среднее значение сектора более 1 с.

12.6 *Расчет общей площади для пробы* — Прибавляют все сектора, начиная от сектора, соответствующего времени начала элюирования пробы, к

сектору, соответствующему времени окончания элюирования пробы.

12.7 *Нормирование к проценту площади* — Делят значение каждого сектора из таблицы хроматограммы пробы на общую площадь (см. 12.6) и умножают полученное значение на 100.

12.8 *Рассчитывают таблицу распределения по точкам кипения:*

12.8.1 *Начальная точка кипения* — Прибавляют сектора в хроматограмме пробы до тех пор, пока сумма не станет равной или больше 0,5% площади. Если сумма окажется больше 0,5%, используют интерполяцию (обратитесь к алгоритму в 12.9.1), чтобы определить время, необходимое для получения точно 0,5% площади. Рассчитывают начальную точку кипения, соответствующую времени этого сектора, используя калибровочную таблицу. При необходимости используют интерполяцию (обратитесь к алгоритму в 12.9.2).

12.8.2 *Конечная точка кипения* — Прибавляют сектора в хроматограмме пробы до тех пор, пока сумма не станет равной или больше 99,5% площади. Если сумма окажется больше 99,5%, используют интерполяцию (обратитесь к алгоритму в 12.9.1), чтобы определить время, необходимое для получения точно 99,5% площади. Рассчитывают температуру начала кипения, соответствующую времени этого сектора, используя калибровочную таблицу. При необходимости используйте интерполяцию (обратитесь к алгоритму в 12.9.2).

12.8.3 *Промежуточная точка кипения* — Для каждой точки между 1% и 99% определяют время, где накопленная сумма равна или больше анализируемого процента площади. Как и в 12.8.1 и 12.8.2, используют интерполяцию, если накопленная сумма превышает анализируемый процент площади (обратитесь к алгоритму в 12.9.1). Для определения точки кипения используют калибровочную таблицу.

12.9 *Алгоритмы расчета:*

12.9.1 Расчеты для определения точного момента времени, когда будет

генерироваться X процентов общей площади, где $X = 0,5, 1, 2, \dots, 99,5\%$.

12.9.1.1 Записывают время сектора непосредственно перед сектором, в котором будет генерироваться накопленная площадь сектора более X процентов общей площади. Назовем это время T_s , а накопленную площадь в этой точке – A_c .

12.9.1.2 Рассчитывают долю сектора, необходимую для получения точно X процентов общей площади:

$$A_x = \frac{X - A_c}{A_{c+1} - A_c} \quad (3)$$

где:

- A_x - доля сектора, которая позволит получить точный процент,
- A_c - накопленный процент до сектора, предшествующего X ,
- A_{c+1} - накопленный процент до сектора, непосредственно после X , и
- X - требуемый накопленный процент.

12.9.1.3 Рассчитывают время, необходимое для генерации доли площади A_x :

$$T_f = A_x \cdot W \quad (4)$$

где:

- W - ширина сектора,
- A_x - доля сектора, которая позволит получить точный процент, и
- T_f - доля времени, которая позволит получить A_x .

12.9.1.4 Записывают точное время, где накопленная площадь равна X процентов общей площади:

$$T_t = T_s + T_f \quad (5)$$

где:

- T_s - доля сектора, которая позволит получить накопленный процент до сектора, предшествующего X ,
- T_f - доля времени, которая позволит получить A_x , и
- T_t - время, где накопленная площадь равна X процентов общей площади.

12.9.2 Используйте интерполяцию, чтобы определить точную точку кипения при условии, что время удержания соответствует накопленной площади секторов.

12.9.2.1 Сравнивают по калибровочной таблице заданное время с каждым временем удержания. Выбирают ближайшее стандартное значение, имеющее время удержания равное или большее времени, полученного интерполяцией. (**Предупреждение** — Таблица времени удержания должна быть упорядочена в порядке возрастания.)

12.9.2.2 Если время, полученное интерполяцией, равно стандартному значению времени удержания, то записывают соответствующую точку кипения.

12.9.2.3 Если время, полученное интерполяцией, не равно стандартному значению времени удержания (см. 9.3), то интерполируют температуру начала кипения следующим образом:

12.9.2.4 Если время, полученное интерполяцией, меньше первого значения времени удержания в калибровочной таблице, тогда экстраполируют, используя первые два компонента таблицы:

$$BP_x = m_1 \cdot (RT_x - RT_1) + BP_1 \quad (6)$$

где:

$$m_1 = (BP_2 - BP_1) / (RT_2 - RT_1),$$

BP_x - экстраполированная точка кипения,

RT_x - предполагаемое для экстраполяции время удержания,

RT_1 - время удерживания первого компонента калибровочной таблицы,

BP_1 - точка кипения первого компонента калибровочной таблицы,

RT_2 - время удерживания второго компонента калибровочной таблицы, и

BP_2 - точка кипения второго компонента калибровочной таблицы.

12.9.2.5 Если время, полученное интерполяцией, находится между двумя временами удержания в калибровочной таблице, тогда интерполируют, используя верхний и нижний стандартные компоненты:

$$BP_x = m_u \cdot (RT_x - RT_1) + BP_1 \quad (7)$$

где:

$$m_u = (BP_u - BP_1) / (RT_u - RT_1),$$

BP_x - экстраполированная точка кипения,

RT_x - предполагаемое для экстраполяции время удержания,

RT_1 - время удержания компонента на нижней границе калибровочной таблицы,

BP_1 - точка кипения компонента на нижней границе калибровочной таблицы,

RT_u - время удержания компонента на верхней границе калибровочной таблицы, и

BP_u - точка кипения компонента на верхней границе калибровочной таблицы.

12.9.2.6 Если время, полученное интерполяцией, больше последнего времени удержания в калибровочной таблице, тогда экстраполируют, используя два последних стандартных компонента в таблице:

$$BP_x = m_n \cdot (RT_x - RT_{n-1}) + BP_{n-1} \quad (8)$$

где:

$$m_n = (BP_n - BP_{n-1}) / (RT_n - RT_{n-1}),$$

BP_x - экстраполированная точка кипения,

RT_x - предполагаемое для экстраполяции время удержания,

RT_{n-1} - время удержания стандартного компонента, элюирующего перед последним компонентом в калибровочной таблице,

BP_{n-1} - точка кипения стандартного компонента, элюирующего перед последним компонентом в калибровочной таблице,

RT_n - время удержания последнего стандартного компонента в калибровочной таблице, и

BP_n - точка кипения последнего стандартного компонента в калибровочной таблице.

13. Протокол испытания

13.1 Указывают температуру с точностью до 0,5°C (1°F) с интервалами 1% между 1 и 99%, и при IBP (0,5%) и FBP (99,5%). Могут использоваться и другие форматы протокола испытаний в зависимости от потребностей пользователей.

ПРИМЕЧАНИЕ 8 — Если необходимо построить график распределения точек кипения, используют диаграммную бумагу с одинаковыми делениями (миллиметровку, например) и либо время удерживания, либо температуру по горизонтальной оси. Вертикальная ось будет представлять распределение пределов кипения (от 0 до 100%). Наносят на график каждую температуру кипения против соответствующего нормализованного процента. Вычерчивают гладкую кривую, соединяющую полученные точки.

14. Сходимость и систематическая погрешность⁶

14.1 *Сходимость* — Сходимость данного метода испытаний определена в ходе статистического анализа результатов межлабораторного исследования.

14.1.1 *Повторяемость* — Расхождение между результатами последовательных испытаний, полученными одним и тем же оператором на одном и том же оборудовании при постоянных рабочих условиях на идентичном испытуемом материале, при серийных испытаниях и нормальном и правильном выполнении метода испытаний может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати (см. табл. 5).

⁶ Соответствующие данные имеются в штаб-квартире ASTM International и могут быть получены путем запроса исследовательского отчета RR: D02-1406.

Таблица 5. Повторяемость

ПРИМЕЧАНИЕ — x = среднее от двух результатов в °C, а y = среднее от двух результатов в °F.

% выхода	Повторяемость	
	°C	°F
IBP	$0.011 x$	$0.011 (y - 32)$
5 %	$0.0032 (x + 100)$	$0.0032 (y + 148)$
10–20 %	0.8	1.4
30 %	0.8	1.4
40 %	0.8	1.4
50–90 %	1.0	1.8
95 %	1.2	2.2
FBP	3.2	5.8

14.1.2 *Воспроизводимость* — Расхождение между двумя отдельными результатами, полученными операторами в разных лабораториях на идентичном испытуемом материале, при серийных испытаниях и нормальном и правильном выполнении метода испытаний может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати (см. табл. 6).

Таблица 6. Воспроизводимость

ПРИМЕЧАНИЕ — x = среднее от двух результатов в °C, а y = среднее от двух результатов в °F.

% выхода	Воспроизводимость	
	°C	°F
IBP	$0.066 x$	$0.06 (y - 32)$
5 %	$0.015 (x + 100)$	$0.015 (y + 148)$
10–20 %	$0.015 (x + 100)$	$0.015 (y + 148)$
30 %	$0.013 (x + 100)$	$0.013 (y + 148)$
40 %	4.3	7.7
50–90 %	4.3	7.7
95 %	5.0	9.0
FBP	11.8	21.2

ПРИМЕЧАНИЕ 9 — Полученная сходимость результатов оценена на основе анализа 9 проб в 19 лабораториях с помощью насадочных и капиллярных колонок. Диапазон полученных в исследовании результатов приведен в табл. 7.

14.2 *Систематическая погрешность* — Методика Метода испытаний D2887 по определению распределения пределов кипения нефтяных фракций с помощью газовой хроматографии не имеет систематической погрешности, поскольку распределение пределов кипения можно определить только в условиях данного метода испытаний.

Таблица 7. Диапазон результатов исследования по круговой системе

% ВЫХОДА	Диапазон результатов в °C	Диапазон результатов в °F
IBP	112–213	234–415
5 %	133–286	271–547
10 %	139–312	282–594
20 %	151–341	304–646
30 %	161–358	322–676
40 %	171–370	340–698
50 %	182–381	360–718
60 %	196–390	385–734
70 %	206–401	403–754
80 %	219–412	426–774
90 %	233–426	451–799
95 %	241–437	466–819
FBP	274–475	525–887

14.2.1 Строгое теоретическое определение распределения пределов кипения нефтяных фракций невозможно ввиду сложности смеси, а также невозможности количественного определения взаимодействий между компонентами (например, азеотропное поведение). Все другие средства, используемые для определения распределения, потребуют применения физического процесса, такого как традиционная разгонка или характеристика с помощью газовой хроматографии. Поэтому как результат получают зависимое от метода определение, а не устанавливают истинное значение, из которого можно рассчитать систематическую погрешность.

Процедура В, Ускоренный метод

15. Введение

15.1 Процедура В была разработана для проведения Метода испытаний D 2887 в ускоренном режиме. При изменении таких параметров, как поток носителя, нагрев термостата и тип колонки, можно значительно сократить продолжительность анализа. Термин «ускоренный» здесь используется, чтобы отличить данную методику от сверхбыстрой хроматографии, которая требует лишь непосредственного нагревания колонки. Кроме того, исследование сходимости результатов включало смеси дизельного топлива с ультранизким

содержанием серы и В100. Нет необходимости использовать растворитель для разбавления пробы.

15.2 Процедура В требует использования только пламенно-ионизационного детектора. Разделы, общие для обеих процедур, указаны Процедуре В.

16. Аппаратура

16.1 *Хроматограф* — Используемый газовый хроматограф должен иметь следующие рабочие характеристики:

16.1.1 *Детектор* — Следует использовать пламенно-ионизационный детектор (FID). Детектор должен различать минимально обнаруживаемое количество углерода 2,0 пг/с для n-C13 или выше. Требуемая чувствительность детектора: 0,005С/г – 0,010С/г углерода. При работе с таким уровнем чувствительности стабильность детектора должна быть такой, чтобы дрейф нулевой линии составлял не более $10^{-12} - 10^{-13}$ А/ч (пикоампер /час). Этот дрейф измеряется как изменение тока детектора за единицу времени. Детектор должен обладать способностью работать непрерывно при температуре, равной максимальной температуре используемой колонки (см. табл. 8). Соединение колонки с детектором должно быть таким, чтобы между колонкой и детектором не было температуры ниже температуры колонки. Рекомендуется, чтобы струя пламени имела сопло ($0,5 \pm 0,08$ мм), чтобы избежать преждевременного уменьшения языка пламени за счет накопления остатков слившейся жидкости в колонке.

16.1.2 *Программируемый термостат* — Газовый хроматограф должен обладать способностью достичь линейного изменения программируемой температуры со скоростью 35°C/мин во всем диапазоне условий, указанных в табл. 8.

ПРИМЕЧАНИЕ 10 — Некоторые производители приборов могут потребовать различные напряжения сети для того, чтобы прогреть термостат.

**Таблица 8. Типовые рабочие параметры испытания для Процедуры В
(Ускоренный метод D 2887)**

	Колонка 1	Колонка 2	Колонка 3
Длина колонки (м)	10	5	7,5
Внутренний диаметр колонки (мм)	0,53	0,53	0,53
Стационарная толщина фазы (мкм) ^А	0,88	2,65	1,5
Газ-носитель	гелий	гелий	гелий
Скорость потока газа (мл/мин)	26	35	37
Начальная температура колонки (°C)	60	40	40 (0,5 мин)
Конечная температура колонки (°C)	360	350	360
Программная скорость нагрева термостата (°C/мин)	35	35	35
Детектор	FID	FID	FID
Температура детектора (°C)	360	360	365
Инжектор	PTV	PTV	для холодного ввода проб
Начальная температура инжектора (°C)	100	100	100 (0,5 мин)
Программная скорость инжектора (°C/мин)	35	35	35
Конечная температура инжектора (°C)	360	350	350
Размер образца (мкл)	0,1	0,1	0,1
Концентрация разбавления	неразбавленный	неразбавленный	неразбавленный
Время анализа (минуты)	8	7,8	8

^А Все колонки содержат стационарную полиметилсилоксановую фазу.

16.1.3 Система ввода пробы — Впускные отверстия с программированием температуры или впускные отверстия для холодного ввода проб следует преимущественно использовать для данного метода. Впускное отверстие с программированием температуры (PTV) – это отверстие, через которое проба переносится непосредственно в колонку без потери, порции пробы и, как правило, имеет прокладку. Впускные отверстия для холодного ввода проб не имеют прокладки. Изотермически действующие впускные отверстия не рекомендуется использовать для данного метода испытания.

16.1.4 Септа на впускном отверстии — Важно выбрать такие септы, которые обеспечивают максимальную стабильность при наивысшей рабочей температуре на впускном отверстии. Септы следует периодически заменять после 50 операций. Ложные пики в холостом сигнале вызываются частицами септы во впускном отверстии.

16.1.5 Электронно-пневматическое управление — Газовый хроматограф должен быть оснащен электронными регуляторами потока, способными поддерживать поток газа-носителя постоянным до $\pm 1\%$ или лучше во всем

диапазоне рабочих температур колонки. Управление потоком должно осуществляться датчиками расхода, а не с помощью программы расчета давления, чтобы поддерживать постоянный поток. Минимальный перепад давления подачи газа-носителя должен составлять 135 кПа (20 фунтов на кв. дюйм) между давлением колонки при температуре 350°C и давлением подачи газа.

16.1.6 *Автоматические инжекторы пробы* — Использование автоматических дозаторов, оснащенных микрошприцами, способными доставлять 0,1 мкл требуется для воспроизводимости времени удерживания.

16.2 *Колонка* — Используют одну из трех колонок, перечисленных в табл. 8. Эти колонки содержат полидиметилсилоксан (PDMS) в качестве жидкой фазы. Эти колонки элюируют *n*-парафиновые углеводороды в соответствии с температурой кипения.

16.3 *Система сбора данных:*

16.3.1 *Компьютер* — Компьютер с программным обеспечением сбора данных необходим для управления прибором, выполнения впрыскиваний, промывок шприца, аспирации пробы, впрыскиваний пробы, а также оцифровки и регистрации сигнала. Программное обеспечение для сбора данных работает в режиме обработки пиков и/или в режиме определения сектора.

16.3.2 Расчеты имитированной дистилляции выполняются с помощью программного обеспечения согласно алгоритмам, указанным в разделе 12.

17. Реактивы и материалы

17.1 *Калибровочная смесь* — Точно взвешенная смесь приблизительно равных по массе количеств *n*-углеводородов, растворенных в CS₂. Суммарная концентрация углеводородов должна быть приблизительно 1% по массе. (Предупреждение — CS₂ исключительно летуч, огнеопасен и токсичен.) Эта смесь должна охватывать пределы кипения от *n*-C5 до *n*-C44, но не обязательно включать каждое число углеродных атомов (см. прим. 5, Процедура А, 7.8.1.1).

17.1.1 Калибровочная смесь содержит нормальные парафины с числом углеродных атомов 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 24, 28, 32, 36, 40 и 44.

17.1.2 Если пробы содержат углеводороды элюирующие до элюирования C5, необходимо, чтобы калибровочная смесь содержала парафин, имеющий температуру кипения ниже начальной точки кипения. Можно добавить пропан или бутан в калибровочную смесь, не количественно, барботируя газообразное соединение через калибровочную смесь в ампуле, герметизированной резиновой мембраной, используя наполненный газом шприц.

17.1.3 Калибровочная смесь имеет ограниченную концентрацию парафинов суммарно до 1%. Это необходимо для поддержания асимметрии хроматографических пиков. CS₂ обычно используют в качестве растворителя. Циклогексан также используют в качестве растворителя. Эти калибровочные смеси можно приобрести у многих поставщиков хроматографических реактивов.

17.2 Газы, используемые для работы газового хроматографа, описаны в Процедуру А, 7.4 – 7.6.

17.2.1 Охлаждение воздуха необходимо для впускных отверстий, которые используют программирование температуры. Воздух, который используется при работе детектора FID, подается по отдельной линии. Требования к чистоте источника этого воздуха – отсутствие масла и влаги.

17.3 *Эталон газойля № 1 – Партия 2* — Используют для проверки комплексной системы. Этот материал получают от поставщиков хроматографических реактивов. Пользователи также могут использовать Партию 1, при наличии.

17.4 *Углеводородные фильтры и кислородные ловушки* — Необходимы для получения надежных основных сигналов и защиты колонки. Желательно, чтобы кислородная ловушка была снабжена визуальным индикатором для

определения присутствия кислорода в системе. Использованные кислородные ловушки следует заменять.

17.5 CS_2 — можно использовать для ополаскивания шприца автоматического дозатора между вводами. (**Предупреждение** — CS_2 токсичный химикат. Чрезвычайно огнеопасен.)

18. Подготовка аппаратуры

18.1 Устанавливают капиллярную колонку согласно инструкции изготовителя используемого впускного отверстия. Колонку также соединяют с детектором.

18.2 Кондиционируют колонку с интервалами $50^\circ C$ как для впускного отверстия и термостата газового хроматографа. Сигнал увеличится, а затем уменьшится. Когда сигнал уменьшится до половины своей величины, увеличивают температуру впускного отверстия и термостата на следующий интервал $50^\circ C$. Повторяют эту процедуру, пока не будет достигнута конечная температура используемой колонки (см. табл. 8). Если при любом из этих интервалов нулевая линия не уменьшится до более низкой величины, немедленно прекращают процедуру и возвращают термостат к температуре $40^\circ C$. Проверяют герметичность системы. Как вариант, можно запрограммировать термостат от $40^\circ C$ до конечной температуры колонки со скоростью $5^\circ C/мин$. Сохраняют эту температуру в течение 4 ч до тех пор, пока сигнал нулевой линии больше не будет падать. Если выбран последний метод, система должна быть герметичной.

18.3 После кондиционирования колонки, вводят калибровочную пробу времени удерживания, содержащую парафины. Используют условия приведенные в табл. 8. Определяют разрешение колонки и асимметрию как показано на рис. 3 и 4. Разрешающая способность колонки была определена при изучении сходимости, и ее величина составляет 4 – 11.

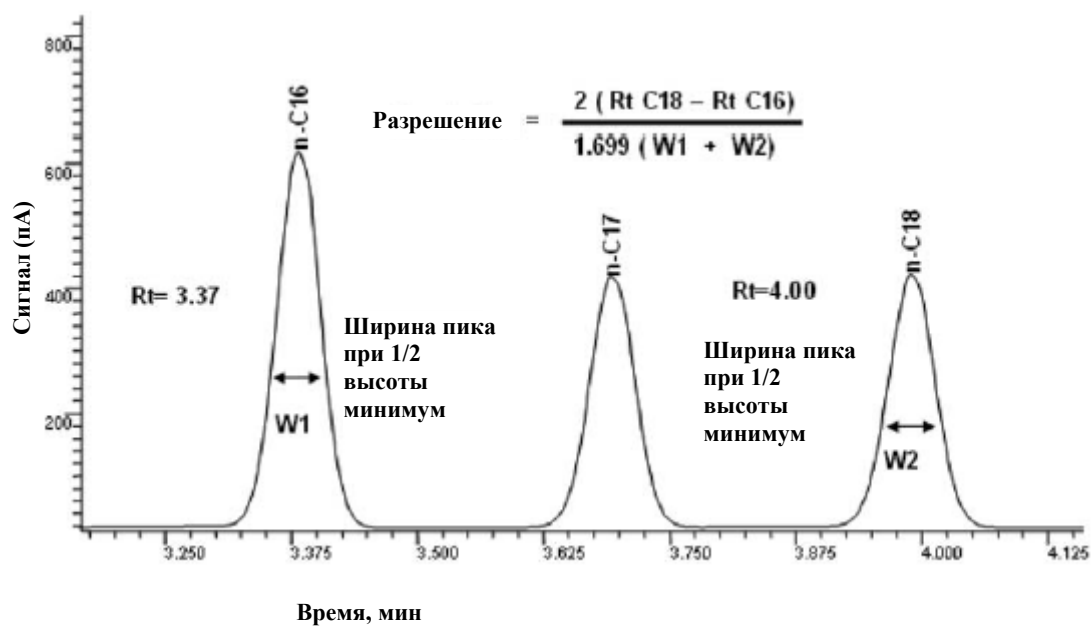


Рис. 3 Определение разрешающей способности колонки

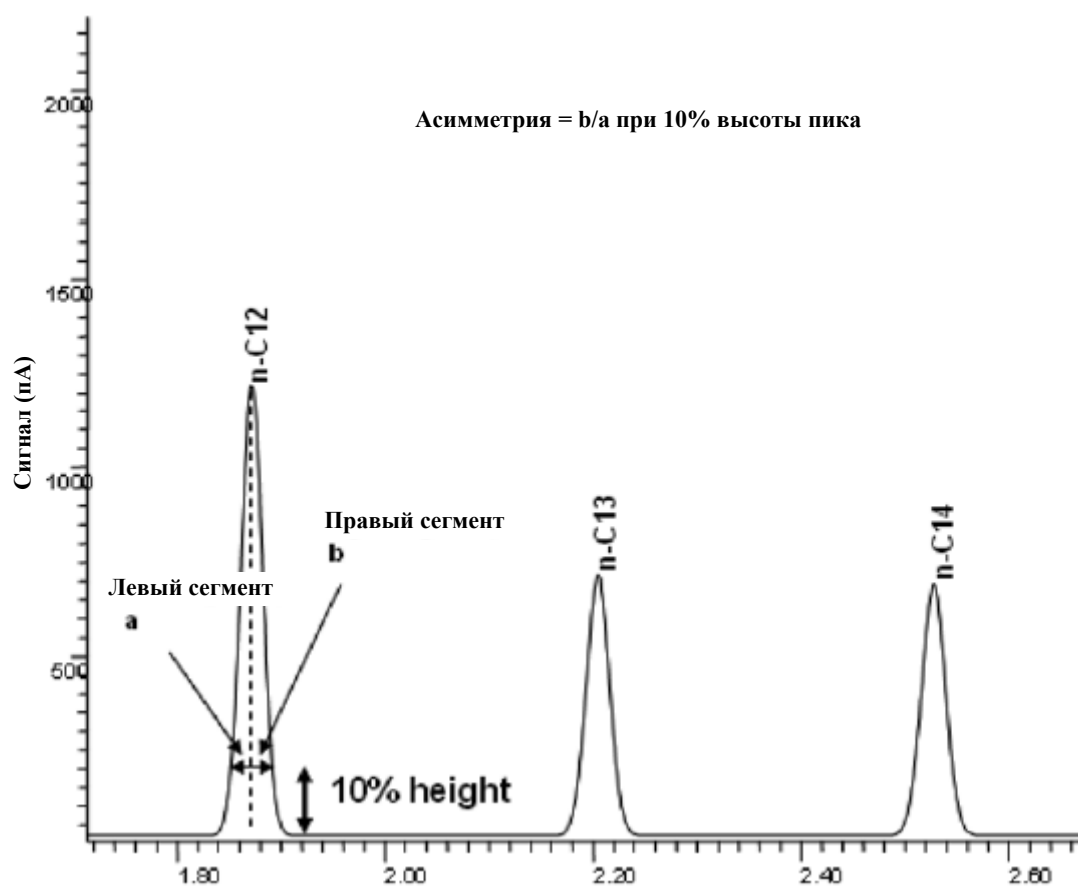


Рис. 4 Определение асимметрии пиков

Таблица 9 Типичная асимметрия, полученная из калибровочной хроматограммы (Процедура В)

Компонент	Асимметрия
n-C5	... ^A
n-C6	1,00
n-C7	1,00
n-C8	1,00
n-C9	1,04
n-C10	0,97
n-C11	1,00
n-C12	1,00
n-C13	1,00
n-C14	0,97
n-C15	1,03
n-C16	0,97
n-C17	1,03
n-C18	1,05
n-C19	1,08
n-C20	1,00
n-C24	0,94
n-C28	1,02
n-C32	1,02
n-C36	1,19
n-C40	0,89
n-C44	0,83

^A Асимметрия n-C5 исключена (см. 18.3).

Асимметрия всех пиков была определена в ходе межлабораторного исследования и составила 0,8 – 1,30, как показано в табл. 9. Типичный пример расчета асимметрии пика показан на рис. 4. Типичный график зависимости времени удерживания от температуры кипения показан на рис. 6, который получен с использованием любой из колонок и условий табл. 8.

18.3.1 Когда прибор введен в эксплуатацию проверяют, что относительные коэффициенты отклика парафинов в калибровочной пробе равны единице, как описано в 9.3.2. Одно из испытаний, которые проведены, когда величины эталона газойля не соответствуют требованию, требуется чтобы получить относительный коэффициент отклика. Определение относительного коэффициента отклика можно получить одновременно с калибровкой времени удерживания, если концентрация углеводородов известна

и если используется холостая проба, чтобы получить эффективную площадь углеводов. Пример приведен в табл. 10.

Таблица 10 Определение относительного коэффициента отклика^А

Массовый %	Cn	Коэффициент отклика	Отклонение %
0,186	C5	1,008	1
0,089	C6	1,003	0,3
0,0589	C7	1,087	8,7
0,0648	C8	1,049	4,9
0,0547	C9	1,016	1,6
0,0557	C10	1,000	0,0
0,0562	C11	0,997	-0,3
0,0937	C12	0,983	-1,7
0,0574	C13	0,984	-1,6
0,0579	C14	0,986	-1,4
0,0416	C15	0,978	-2,2
0,0352	C16	0,980	-2,0
0,0236	C17	0,982	-1,8
0,0247	C18	0,979	-2,1
0,0257	C19	0,979	-2,1
0,0393	C20	0,974	-2,6
0,0126	C24	0,983	-1,7
0,0129	C28	0,981	-1,9
0,013	C32	0,974	-2,6
0,0138	C36	1,006	0,6
0,0126	C40	1,050	5,0
0,0129	C44	1,021	2,1

^А Рассчитано с помощью уравнения 2.

18.4 Холостой опыт требуется для анализа эталона газойля и для проб. Поскольку в данном методе не используется никакой разбавитель, холостой опыт – это хроматограмма без впрыскиваний. Приемлемые холостые пробы не показывают существенных ложных пиков и сигнал в конце проведения испытания не выше по величине, чем эквивалентный участок сигнала от пробы. Если холостая проба на изотермическом участке показывает положительный наклон, вносят поправку в систему на утечки. Можно также использовать компенсацию колонки, хотя это не предпочтительный метод. (см. 12.2.2, прим. 7).

19. Калибровка

19.1 Вводят калибровочный эталон времени удерживания (см. рис. 5). Проверяют, что график зависимости температуры кипения парафинов и времени удерживания имеет форму, показанную на рис. 6. Температура кипения парафинов приведена в табл. 2. Калибровка имеет нелинейную часть для первых четырех парафинов калибровочной смеси. Вторая часть кривой фактически прямая линия, проходящая от C9 до C44. Хроматографические условия для получения калибровочной кривой подробно приведены в табл. 8.

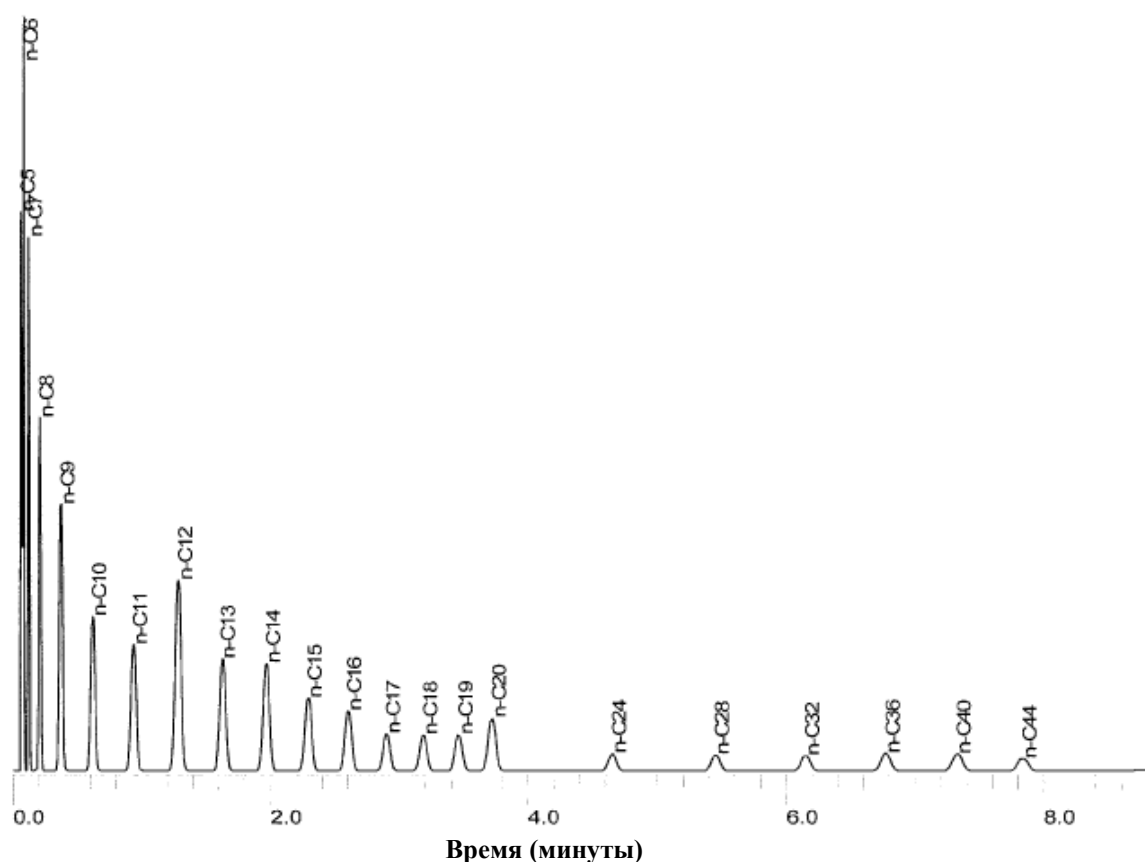


Рис. 5 Типичная калибровка времени удерживания (Колонки 1-3, табл. 8)

19.2 Время удерживания и площадь пика для данных калибровочной кривой получены в режиме обработки пиков. Убедитесь, что калибровочный эталон дает величины разрешения колонки, асимметрии пика для всех компонентов смеси как указано в 18.3.

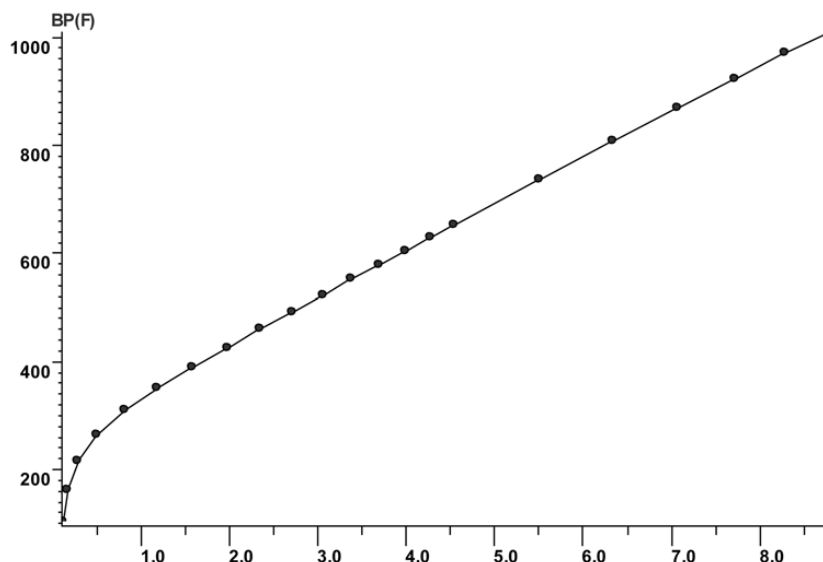
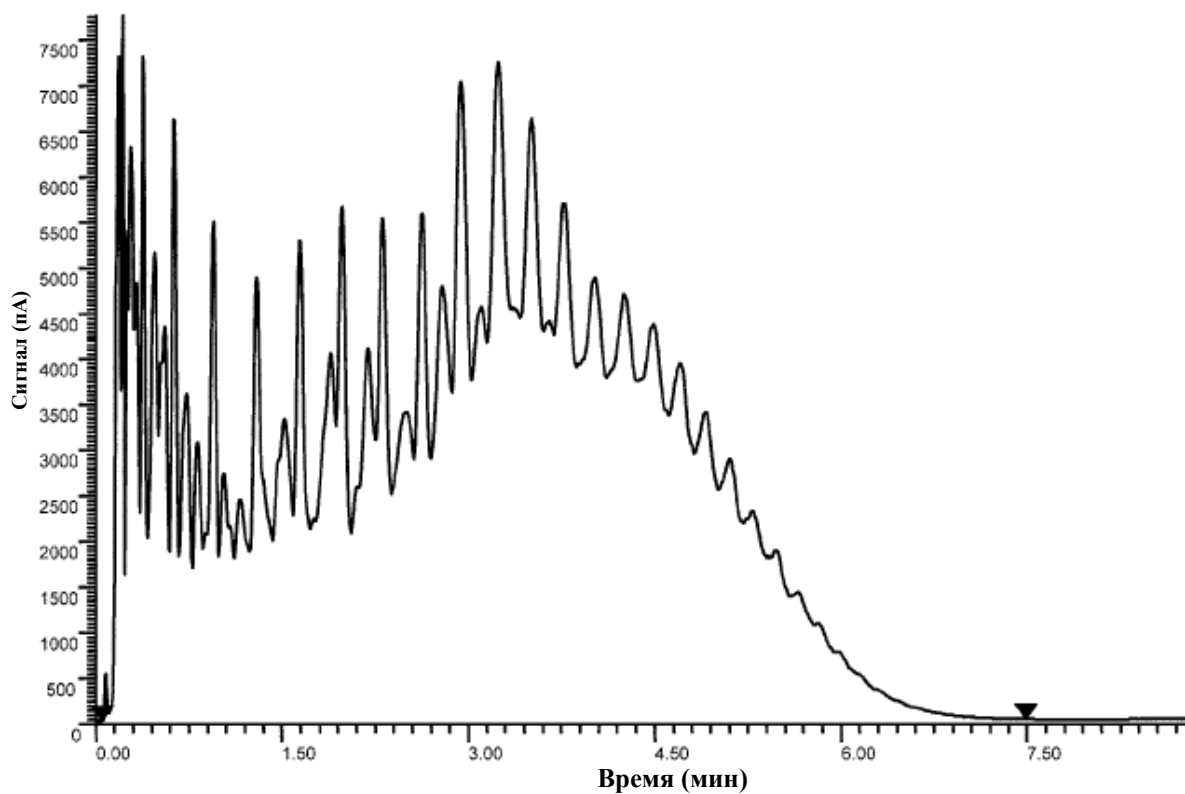


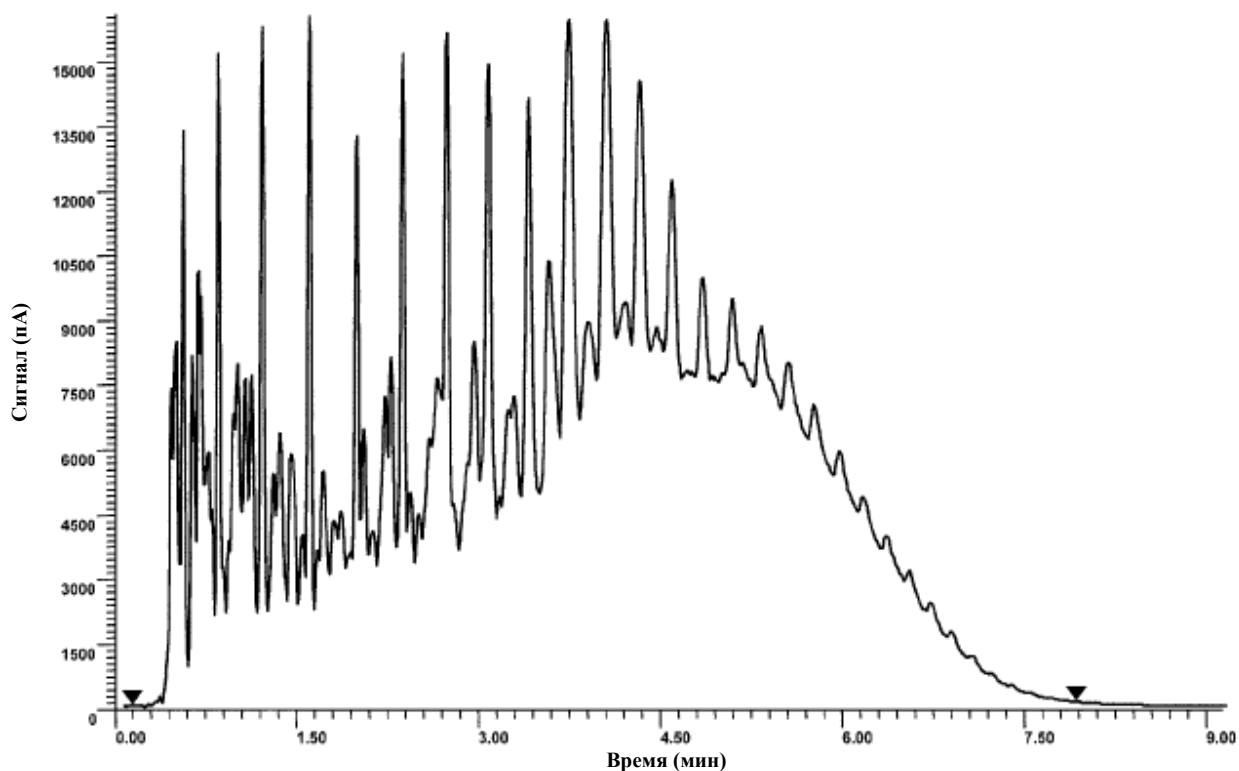
Рис. 6 Калибровка времени удерживания в зависимости от температуры при условиях, указанных в табл. 8

19.3 Вводят эталон газойля по условиям, установленным в 18.3. Затем проводят холостой опыт без введения пробы или используют холостую пробу по 18.4. Накладывают хроматограмму эталона газойля на хроматограмму холостой пробы. Убедитесь, что холостая проба не пересекает хроматограмму эталона газойля особенно в конце проведения определения. Кроме того, убедитесь, что холостые пробы не имеют ложных пиков. Если любой или оба эти случая имеют место, проверяют и/или заменяют мембрану, стеклянный вкладыш и проверяют кислородный фильтр, чтобы убедиться в отсутствии кислорода в хроматографической системе. В дальнейшем может потребоваться кондиционирование колонки. Типовые хроматограммы для эталона газойля Партии 2 показаны на рис. 7 и 8, полученные с колонками 1 – 3, описанными в табл. 8.

19.4 Если анализируют биодизельные смеси (B5, B10 и B20), на хроматограмме появится заметный пик в конце анализа как показано на рис. 9. Большой пик вызван элюированием основного метилового эфира жирных кислот.



**Рис. 7 Анализ эталона газойля для условий ускоренного метода
(Колонка 2)**



**Рис. 8 Анализ эталона газойля для условий ускоренного метода
(Колонка 1)**

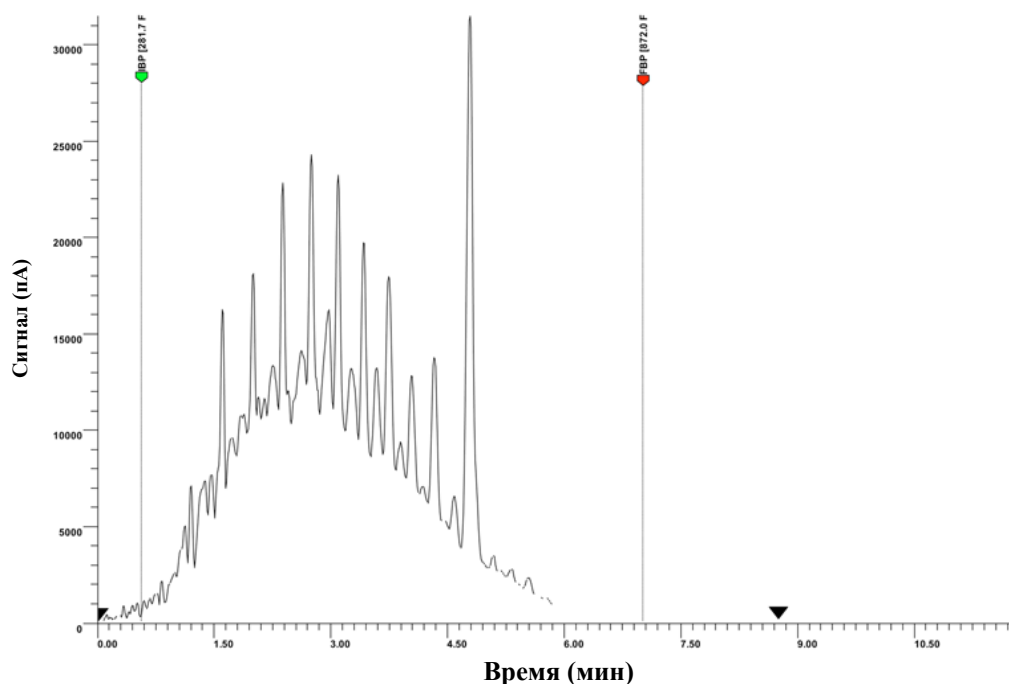


Рис. 9 Хроматограмма биодизельной смеси (B-10)

19.5 Получают распределение точек кипения (BP) для эталона газойля согласно расчетам, приведенным в разделе 12, Процедура А. Указывают в протоколе распределение точек кипения. Сравнивают величины с величинами в табл. 11. Если величины не согласуются с воспроизводимостью, указанной в табл. 11, выясняют возможные проблемы, указанные в 19.3.

Таблица 11 Величины сходимости, полученные для эталона газойля ASTM № 1, Партия 2^А (Процедура В)

<i>M</i> , %	<i>T</i> , °C	<i>T</i> , °F	<i>r</i> , °C	<i>r</i> , °F	<i>R</i> , °C	<i>R</i> , °F
FBP	113,3	235,9	2,94	5,29	7,97	14,35
0,05	150,0	302,0	0,56	1,00	2,92	5,25
0,10	174,6	346,3	0,58	1,04	3,03	5,45
0,20	223,9	435,0	0,62	1,12	3,25	5,85
0,30	259,7	499,5	0,65	1,17	3,41	6,14
0,40	289,4	552,9	0,68	1,22	3,87	6,96
0,50	312,4	594,3	0,70	1,25	3,65	6,57
0,60	331,8	629,2	0,71	1,28	3,73	6,72
0,70	354,1	669,4	0,73	1,32	3,83	6,90
0,80	378,5	713,3	0,75	1,36	3,94	7,10
0,90	407,7	765,9	0,78	1,40	4,08	7,34
0,95	429,8	805,6	0,80	1,43	4,17	7,51
FBP	480,8	897,4	3,30	5,94	7,63	13,73

^А Величины, полученные в ходе межлабораторного исследования (исследовательский отчет RR:D02-1760).

19.6 Допустимо использовать эталонный отобранный материал, который имеет подобные характеристики точек кипения как у анализируемых проб, Однако, основным эталоном является эталон газойля ASTM и обоснованность вторичного стандарта в качестве эталона определяется после соответствия анализа эталону газойлю.

20. Анализ пробы

20.1 *Приготовление пробы:*

20.1.1 Заполняют ампулы автоматического дозатора до объема, который оставляет небольшое пространство наверху. Для очень вязких проб имеются два варианта: 1) Регулируют скорость опорожнения автоматического дозатора, используемого для заполнения шприца, до малой скорости так, чтобы не создавать пустоты, что приведет к невозможности повторить объемы или 2) Добавляют 2 капли CS₂ в ампулу автоматического дозатора.

20.1.2 Для ввода эталона газойля используют, если возможно, ампулы автоматического дозатора, которые имеют уменьшенный объем или используют объёмные вставки, которые уменьшают объем. Эталон газойля является ценным эталонным материалом, где его доступный запас ограничен и его следует экономить.

20.1.3 Регулируют автоматический дозатор, чтобы промывать шприц достаточным числом полосканий пробы, если в промывочных ампулах автоматического дозатора не используется CS₂.

20.1.4 Если газовый хроматограф не использовался более 2-х часов, рекомендуется провести холостое испытание, которое покажет накопившиеся следовые количества септы, загрязнения носителя и другие удержанные вещества при более низкой температуре в состоянии готовности впускного отверстия, а также вещества, накопленные на впуске колонки. Это испытание не используется как холостой опыт для проверки калибровки прибора.

20.2 *Порядок выполнения:*

20.2.1 Если анализ выполняется в первый раз, готовят последовательность, которая включает калибровочный эталон времени удерживания, эталон газойля и холостую пробу, которые необходимы для расчета распределения точек кипения эталона газойля, а также последующего анализа проб. Калибровку следует выполнять еженедельно, когда прибор используется, или всякий раз, когда выполняется техническое обслуживание, а также как предписано фактической сходимостью результатов лаборатории и/или протоколом контроля качества.

20.2.2 Регулируют автоматический дозатор так, чтобы впрыскивать количество, установленное в табл. 8. Не превышайте объем, указанный в табл.8.

20.2.3 Не оставляйте калибровочную ампулу времени удерживания под воздействием температуры окружающей среды, поскольку испарение изменит относительные концентрации *n*-парафинов в смеси, что потенциально приведет к ошибкам асимметрии пика и неверной идентификации *n*-парафинов.

20.2.4 В последовательность выполнения анализа пробы периодически вводят холостые пробы. Определение состояния нулевой линии можно выполнить, исследуя наложение хроматограмм пробы и нулевой линии в системе данных.

20.3 Анализ данных:

20.3.1 *Эталон газойля* — После выполнения последовательности, описанной в 20.2.1, проверяют линейность калибровки времени удерживания и исследуют распределение точек кипения эталона газойля (RGO). Если величины находятся в пределах величин воспроизводимости, полученных в ходе межлабораторных исследований, тогда продолжают анализировать пробы. Периодически анализируют эталон газойля, чтобы проверить точность системы. RGO следует экономить, поскольку его запас ограничен. Как вариант, раз система прошла испытания на RGO можно использовать вторичный эталон.

20.3.2 Если распределение точек кипения эталона газойля (RGO) не совпадает с величинами табл. 11, проверяют все рекомендации в разделах 18 и

19. Затем можно выполнить повторную калибровку. Дальнейшая ошибка RGO укажет на необходимость проверки компонентов прибора согласно рекомендациям изготовителя прибора.

21. Расчеты

21.1 Расчеты и алгоритмы для получения распределения точек кипения описаны в разделе 12, Процедуре А. Дополнительный расчет (D86) содержится в Приложении X4.

22. Протокол испытания

22.1 Указывают распределение точек кипения с точностью до 0,5°C (1,0°F) с 1%-ными интервалами от начальной точки кипения 0,5% (IBP) до конечной точки кипения 99,5% (FBP). % интервалы выбирают как того требует состав пробы.

23. Сходимость и систематическая погрешность⁷

23.1 Сходимость результатов испытаний была определена в ходе межлабораторного исследования (ILS 158). Исследование проводилось на 10 пробах (10 лабораторий), которые включали 3 смеси, содержащие 5%, 10% и 20% сложных метиловых эфиров жирной кислоты в дизельном топливе с ультранизким содержанием серы (B5, B10, B20). Эталон газойля был введен в пробы в качестве неизвестного компонента. Из этих данных были определены допустимые значения для эталона газойля, которые приведены в табл. 11. Следует отметить, что величины численно почти равны величинам, приведенным в табл. 3 Процедуры А.

23.2 *Сходимость* — Сходимость данного метода испытаний, как это определено в RR:D02-1761, является следующей. Значения сходимости

⁷ Соответствующие данные имеются в штаб-квартире ASTM International и могут быть получены путем запроса исследовательского отчета RR:D02-D1761. ASTM Customer Service at service@astm.org.

результатов следует использовать только для диапазонов температур из табл. 12.

Таблица 12 Диапазоны температур, охваченные в ходе ILS

% выхода	Диапазон, °C	Диапазон, °F
IBP	110-131	230-268
5	138-201	280-394
10	144-282	291-540
20	159-322	318-612
30	170-340	338-644
40	184-350	363-662
50	196-360	385-680
60	208-370	406-698
70	221-384	430-723
80	236-396	457-745
90	259-423	498-793
95	268-439	514-822
FBP	288-534	550-993

23.2.1 *Повторяемость* — Расхождение между двумя последовательными результатами испытаний, полученными одним и тем же оператором на одном и том же оборудовании при постоянных рабочих условиях на идентичном испытываемом материале, может, при длительных и нормальном и правильном выполнении данного метода испытаний превышать следующие значения только в одном случае из двадцати. Значения, полученные при исследовании сходимости показаны в табл. 13.

**Таблица 13 Повторяемость и воспроизводимость, Процедура В
(Ускоренный метод D2887)^{A,B}**

Массовый %	Повторяемость, r (°C)	Повторяемость, r (°F)	Воспроизводимость, R (°C)	Воспроизводимость, R (°F)
IBP	2,94	5,29	7,97	9,52
5–95%	0,000857 (X+ 500)	0,000857 (X+868)	0,00449(X+500)	0,00449(X+868)
FBP	3,32	6	7,63	10,8

^A Несколько массовых %-ов не соответствует требуемым DF (степеням свободы) > 30 как установлено в ASTM D6300-06, раздел section 6.4.3 прим.1. Таким образом, добавлено следующее предложение “Рекомендуется дальнейшая стандартизация.”

^B Следует использовать величины сходимости в только температурных интервалах табл. 12.

23.2.2 *Воспроизводимость* — Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном испытываемом материале, может, при длительных испытаниях превышать следующие значения только в одном случае из двадцати. Результаты воспроизводимости, полученные при исследовании сходимости показаны в табл. 13.

23.2.3 Пример расчета сходимости показан в табл. 14.

Таблица 14 Расчет повторяемости и воспроизводимости при выбранных температурах⁴

Массовый %	Высокая °C	Высокая °F	Низкая °C	Низкая °F	Средняя °C	Средняя °F	<i>r</i> , °C	<i>R</i> , °C	<i>r</i> , °F	<i>R</i> , °F
IBP	127	260,6	111	231,8	122	251,6	2,94	7,97	5,3	14,3
T5	193	379,4	139	282,2	174	345,2	0,58	3,03	1,0	5,5
T10	214	417,2	145	293	201	393,8	0,6	3,15	1,1	5,7
T20	239	462,2	160	320	221	429,8	0,62	3,24	1,1	5,8
T30	260	500	172	341,6	243	469,4	0,64	3,34	1,2	6,0
T40	289	552,2	184	363,2	254	489,2	0,65	3,39	1,2	6,1
T50	312	593,6	197	386,6	271	519,8	0,66	3,46	1,2	6,2
T60	369	696,2	209	408,2	290	554	0,68	3,55	1,2	6,4
T70	382	719,6	223	433,4	308	586,4	0,69	3,63	1,2	6,5
T80	397	746,6	236	456,8	332	629,6	0,71	3,74	1,3	6,7
T90	419	786,2	354	669,2	354	669,2	0,73	3,83	1,3	6,9
T95	438	820,4	266	510,8	364	687,2	0,74	3,88	1,3	7,0
FBP	497	926,6	289	552,2	406	762,8	2,32	7,63	4,2	13,7

⁴ Выбранные величины были получены при исследовании сходимости.

23.3 *Систематическая погрешность* — Исследование, которое соответствует ASTM D6708, чтобы сравнить результаты Процедуры А и Процедуры В, будет завершено в течение 5 лет. Кроме того, был проведен статистический анализ путем сравнения распределений точек кипения эталонного газойля при использовании Процедуры А и Процедуры В, соответственно. Результаты, полученные с помощью Процедуры В приведены в табл. 11. Результаты в табл. 11 находятся в пределах приемлемых отклонений, которые перечислены в табл. 3.

23.3.1 Заявление относительно сходимости в 14.2.1 также применимо к Процедуре В.

24. Ключевые слова

24.1 распределение температурных пределов кипения; корреляция; газовая хроматография; нефть; нефтяные фракции; нефтепродукты; имитация перегонки

ПРИЛОЖЕНИЯ (Необязательная информация)

Х1. ТОЧКИ КИПЕНИЯ НЕПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ (ПРОЦЕДУРЫ А и В)

Х1.1 Существует видимое расхождение в температурах кипения полициклических соединений. Если сравнивают время удерживания этих соединений с *n*-парафинами, имеющими эквивалентную температуру кипения при атмосферном давлении, циклические соединения элюируют раньше из колонок с метилсиликоновой насадкой. График, показывающий 36 соединений, отличных от *n*-парафинов, нанесенных наряду с калибровочной кривой только для *n*-парафинов, приведен на рис. Х1.1. Нумерованные точки, идентифицированы в табл. Х1.1. На этом рисунке точки кипения при атмосферном давлении нанесены на график против наблюдаемого времени удерживания. Если были использованы колонки, содержащие различный процент стационарной фазы, или различные программируемые скорости увеличения температуры, наклон и кривизна *n*-парафиновой кривой (сплошная линия) будет изменяться, но относительная зависимость останется, в основном, той же самой. Отклонения температур кипения имитированной перегонки, оцененные по кривой, от фактических точек кипения для некоторых соединений показаны в табл. Х1.2. Отклонения, полученные путем нанесения на график точек кипения при давлении 10 мм рт. ст., а не 760 мм рт. ст., также внесены в таблицу. Очевидно, что отклонения значительно меньше при

давлении 10 мм рт. ст. Это указывает, что данные перегонки, полученные с помощью газовой хроматографии, близко приближаются к данным, полученным при перегонке при пониженном давлении. Поскольку кривые зависимости давление паров/температура для полициклических соединений имеют другой наклон или кривизну, как кривая для нормальных парафинов, видимое расхождение будет существовать, когда точки кипения *n*-парафинов определяются при атмосферном давлении.

X1.2 Однако, такое расхождение не вводит какой-либо заметной погрешности, если сравнивать с лабораторной перегонкой, поскольку давление должно быть понижено в таких процедурах, когда верхние температуры достигнут примерно 260°C (500°F), чтобы предотвратить крекинг пробы. Таким образом, данные перегонки подвержены таким же отклонениям, которые происходят при имитации перегонки на газовом хроматографе. Сравнение данных, полученных из ТВР-перегонки, с данными, полученными из имитированной перегонки трех нефтяных фракций с высокими точками кипения, показано в табл. X1.3. ТВР-перегонки были выполнены на колоннах с вращающейся зоной и 100 теоретическими тарелками при давлении 1 мм рт. ст.

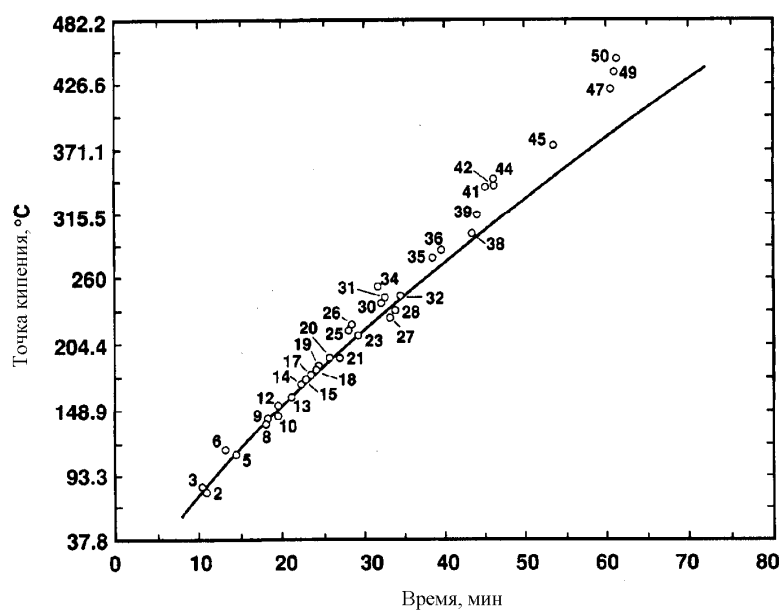


Рис. X1.1. Зависимость точка кипения – время удерживания для некоторых полициклических соединений с высокой температурой кипения (см. табл. X1.1)

Таблица X1.1. Идентификация соединения – нумерованные точки (см. рис. X1.1)

№	Точка кипения, °C (°F)	Соединение	Число	Точка кипения, °C (°F)	Соединение
2	80 (176)	Бензол	27	227 (441)	Ди-н-амилсульфид
3	84 (183)	Тиофен	28	234 (453)	Трипропилбензол
5	111 (231)	Толуол	30	241 (466)	2-метилнафталин
6	116 (240)	Пиридин	31	295 (473)	1-метилнафталин
8	136 (277)	2,5-диметилтиофен			
9	139 (282)	<i>П</i> -ксилол	34	254 (489)	Индол
10	143 (289)	Ди-н-пропилсульфид	35	279 (534)	Аценафтен
12	152 (306)	Кумол			
13	159 (319)	1-гексагидроиндан	38	298 (568)	<i>Н</i> -децилбензол
14	171 (339)	1-декан	39	314 (598)	1-октадекан
15	173 (344)	<i>Втор</i> -бутилбензол			
17	178 (352)	2,3-дигидроинден	41	339 (642)	Фенантрен
18	183 (361)	<i>Н</i> -бутилбензол	42	342 (647)	Антрацен
19	186 (366)	<i>Транс</i> -декалин			
20	194 (382)	<i>Цис</i> -декалин	44	346 (655)	Акридин
21	195 (383)	Ди-н-пропидисульфид	45	395 (743)	Пирен
23	213 (416)	1-додецен	47	404 (796)	Трифенилен
25	218 (424)	Нафталин	49	438 (820)	Нафтацен
26	221 (430)	2,3-бензотиофен	50	447 (837)	Хризен

Таблица X1.2. Отклонения точек кипения при имитированной перегонке от фактических точек кипения

Соединение	Точка кипения, °C (°F) (760 мм)	Отклонение от фактической точки кипения, °C (°F)	
		(760 мм)	(10 мм)
Бензол	80 (176)	+ 3 (+ 6)	- 2 (-4)
Тиофен	84 (183)	+ 4 (+ 7)	+ 1 (+ 2)
Толуол	111 (231)	+ 2 (+ 3)	- 1 (-2)
<i>n</i> -ксилол	139 (282)	0 (0)	+ 2 (+ 4)
1-додецен	213 (416)	0 (0)	0 (0)
Нафталин	218 (424)	- 11 (-20)	- 4 (-8)
2,3-бензотиофен	221 (430)	- 13 (-23)	0 (0)
2-метилнафталин	241 (466)	- 12 (-21)	- 2 (-3)
1-метилнафталин	245 (473)	- 12 (-21)	- 1 (-1)
Дибензотиофен	332 (630)	- 32 (-58)	- 6 (-10)
Фенантрен	339 (642)	- 35 (-63)	- 9 (-16)
Антрацен	342 (647)	- 36 (-64)	- 8 (-15)
Пирен	395 (743)	- 48 (-87)	- 16 (-29)
Хризен	447 (837)	- 60 (-108)	^A

^A Для хризена данных при давлении 10 мм рт.ст. не имеется.

Таблица X1.3 Перегонка тяжелых газойлей

Возврат, % по массе ^A	Первичный газойль		Газойль коксования с высоким содержанием серы		"Декантированное" масло	
	TBP, ^A °C (°F)	SD, ^B °C (°F)	TBP, °C (°F)	SD, °C (°F)	TBP, °C (°F)	SD, °C (°F)
IBP ^C	230 (446)	215 (419)	223 (433)	209 (409)	190 (374)	176 (348)
10	269 (517)	265 (506)	274 (526)	259 (498)	318 (605)	302 (575)
20	304 (580)	294 (562)	296 (565)	284 (544)	341 (645)	338 (640)
30	328 (622)	321 (610)	316 (600)	312 (593)	357 (675)	358 (676)
40	343 (650)	348 (659)	336 (636)	344 (651)	377 (710)	375 (707)
50	367 (693)	373 (704)	356 (672)	364 (688)	390 (734)	391 (736)
60	394 (742)	409 (749)	377 (710)	386 (727)	410 (770)	409 (768)
70	417 (783)	424 (795)	399 (751)	410 (770)	425 (797)	425 (797)
80	447 (836)	451 (844)	421 (800)	434 (814)	445 (833)	443 (830)
90	...	488 (910)	462 (863)	467 (872)	...	469 (876)
95	...	511 (951)	482 (900)	494 (922)	...	492 (918)
100	...	543 (1009)	...	542 (1007)	...	542 (1007)

^ATBP = истинная точка кипения

^BSD = точка кипения при имитированной разгонке

^CIBP = температура начала кипения.

X1.3 Декантированное масло представляет особый интерес, поскольку

содержит большую долю полициклических ароматических соединений, а серосодержащий газойль коксования должен содержать циклические соединения серы и сложные олефиновые соединения.

X2. СОГЛАСОВАНИЕ С ТРАДИЦИОННОЙ РАЗГОНКОЙ

X2.1 Метод испытаний D 2892 является стандартным по традиционной перегонке нефтепродуктов.

X2.2 Данный метод испытаний сравнили с Методом испытаний D 2892 на одних и тех же пробах, испытанных в разных лабораториях (1-3)⁸. Во всех случаях согласование между двумя методами испытаний было очень хорошим для нефтепродуктов и фракций в пределах области применения данного метода испытаний.

X2.3 Время, требуемое для анализа данным методом испытаний приблизительно составляет 1/10 от времени, требуемого для выполнения Метода испытаний D2892, и Метод испытаний D2892 испытывает затруднения при точном установлении IBP и FBP.

X3. РАСЧЕТ СКОРРЕЛИРОВАННЫХ ДАННЫХ D86 ИЗ ДАННЫХ D2887 (ПРОЦЕДУРЫ А и В)

X3.1 Корреляции

X3.1.1 Результирующие данные, полученные при выполнении анализа Методом испытаний D 2887, можно использовать, чтобы получить данные Метода испытаний D 86 посредством корреляции. Корреляции, используемые для преобразования выбранных точек дистилляции Метода испытаний D 2887 (процент выхода) в Метод испытаний D 86 (процент выхода) представляют собой математические уравнения. Существует две корреляции, представленные в этом приложении: корреляция STP 577 и корреляция API.

⁸ Номера жирным шрифтом касаются перечня ссылок, приведенных в конце документа.

X3.2 Корреляция STP 577

X3.2.1 Эта корреляция, которая используется в течение нескольких лет, называется корреляцией Atlantic Richfield, которая была опубликована в Специальном техническом издании ASTM (STP 577) (4). См. табл. X3.1.

Таблица X3.1. Корреляция STP 577

D86-IBP	$46.566 + 0.58289 (D2887\ 10\ %) + 0.34795 (D2887\ IBP)$
D86-10 %	$33.308 + 0.61562 (D2887\ 10\ %) + 0.35110 (D2887\ 20\ %)$
D86-20 %	$22.411 + 0.48903 (D2887\ 30\ %) + 0.27528 (D2887\ 20\ %) + 0.21713 (D2887\ 10\ %)$
D86-30 %	$14.431 + 0.47035 (D2887\ 30\ %) + 0.28369 (D2887\ 20\ %) + 0.22784 (D2887\ 50\ %)$
D86-50 %	$4.876 + 0.97597 (D2887\ 50\ %)$
D86-70 %	$0.911 + 0.51975 (D2887\ 80\ %) + 0.33260 (D2887\ 70\ %) + 0.10159 (D2887\ 30\ %)$
D86-80 %	$0.279 + 0.75936 (D2887\ 80\ %) + 0.28333 (D2887\ 95\ %) - 0.09975 (D2887\ FBP)$
D86-90 %	$-1.973 + 0.61459 (D2887\ 90\ %) + 0.31909 (D2887\ 95\ %)$
D86-FBP	$34.179 + 1.14826 (D2887\ 95\ %) - 0.59208 (D2887\ 90\ %) + 0.31542 (D2887\ FBP)$

X3.2.2 Применение этой корреляции было также опубликовано Кеннардом (5), который показал, как эту корреляцию можно оптимизировать для конкретного типа пробы.

X3.2.3 Эта корреляция не подвергалась в последнее время статистической обработке ASTM, поскольку ее источник опережает новые статистические методологии. Однако некоторые сравнения применений этой корреляции представлены в ссылке (4).

X3.3 Корреляция API

X3.3.1 Вторая корреляция, которая тоже используется, является методикой API 3A3.2 (см. ссылку (6)).

X4. КОРРЕЛЯЦИЯ ДЛЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА И ТОПЛИВА ДЛЯ РЕАКТИВНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ (ПРОЦЕДУРЫ А и В)

X4.1 Результирующие данные, полученные при выполнении анализа Методом испытаний D 2887, можно использовать, чтобы получить данные Метода испытаний D 86 посредством корреляции. Корреляции, используемые для преобразования выбранных точек дистилляции Метода испытаний D 2887

(процент выхода) в Метод испытаний D 86 (процент выхода) являются математическими уравнениями.

X4.2 Модель корреляции представлена здесь для расчета коррелированных данных Метода испытаний D 86 из анализа распределения температурных пределов кипения с помощью газовой хроматографии согласно Методу испытаний D 2887. Эта модель корреляции действительна только для дизельного топлива и топлива для реактивных двигателей, за исключением биодизеля.

X4.3 Эта модель корреляции была подтверждена анализом дисперсионной методики в соответствии с Методикой D 6708.

X4.4 Значение и применение

X4.4.1 Достоверные данные для преобразования в коррелированные данные Метода испытаний D 86 можно получить Методом испытаний D 2887. Эта модель действительна только для дизельного топлива и топлива для реактивных двигателей, и пробы должны удовлетворять требованиям, приведенным в Методике испытаний D 2887.

X4.5 Сущность методики

X4.5.1 Коррелированные данные Метода испытаний D86 рассчитывают из данных Метода испытаний D2887, используя уравнение X4.1 и коэффициенты, установленные в табл. X4.1.

$$t_n = a_0 + a_1 \cdot T_{n-1} + a_2 \cdot T_n + a_3 \cdot T_{n+1} \quad (\text{X4.1})$$

где:

t_n - n -ая коррелированная температура кипения Метода испытаний D 86,

a_1 - i -ый коэффициент из табл. X4.2, и

T_n - n -ая температура кипения из Метода испытаний D 2887.

Таблица X4.1. Коэффициенты корреляции

t_n , °C	a_0	a_1	a_2	a_3	T_{n-1}	T_n , °C	T_{n+1}
IBP	25.351	0.32216	0.71187	-0.04221	T_{IBP}	T_5	T_{10}
5 %	18.822	0.06602	0.15803	0.77898	T_{IBP}	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_{FBP}
FBP	19.444	-0.38161	1.08571	0.17729	T_{90}	T_{95}	T_{FBP}

Таблица X4.2. Воспроизводимость перекрестного метода, °C

	IBP	5 %	10 %	20 %	30 %	50 %	70 %	80 %	90 %	95 %	FBP
R°C	13.71	11.80	10.73	8.83	7.39	6.96	7.03	7.62	8.85	17.32	12.94

X4.6 Обоснование

X4.6.1 Данная модель корреляции основана на данных, полученных на 46 пробах топлива для реактивных двигателей и 39 пробах дизельного топлива, проанализированных в соответствии с Методами испытаний D 86 и D 2887. По этим результатам была разработана модель корреляции с помощью регрессии, задавая коэффициенты на возврат. Модель остаточной погрешности была определена с помощью Методики D 6708 на данных, полученных по Программе межлабораторных исследований ASTM от 5 проб топлива для реактивных двигателей и от 6 проб дизельного топлива, испытанных в 38 лабораториях с помощью Метода испытаний D 2887 и в 201 лаборатории Методом испытаний D 86.

X4.6.2 Модель внесения поправки на систематическую погрешность была использована для корректировки результатов, полученных с помощью модели корреляции, давшей новую корреляционную матрицу, приведенную в табл. X4.2.

X4.6.3 На основе испытаний статистической значимости в наборе данных не найдены пробы с индивидуальными систематическими погрешностями, которые можно было использовать для введения поправки на систематическую погрешность.

X4.6.4 Оба метода были найдены достаточно прецизионными для

различия проб.

X4.6.5 *Сходимость и систематическая погрешность*⁹ — Воспроизводимость после преобразования данных Метода испытаний D 2887 в данные Метода испытаний D 86 эквивалентна воспроизводимости Метода испытаний D 2887.

X4.6.6 Воспроизводимость обратного метода после преобразования данных Метода испытаний D 2887 в коррелированные данные Метода испытаний D86 приведена в табл. X4.2.

X5. ПРЕДЫДУЩИЕ ИЗМЕНЕНИЯ

X5.1 Подкомитет D02.04 определил местоположение выбранных изменений к настоящему стандарту с момента последнего издания (D2887-01a), которые могут повлиять на применение данного стандарта.

X5.1.1 *Изменения:*

(1) Исправлены выбранные значения точек кипения в градусах Фаренгейта в табл. 2 и добавлено примечание, объясняющее вывод скорректированных значений.

(2) Исправлена сноска А в табл. 2.

(3) Удалено требование к разрешению колонки.

(4) Добавлено Приложение X3, Алгоритм расчета.

(5) Скорректирована скорость изменения хроматографического сигнала в примечании.

(6) Изменен параграф 6.1.5 в отношении давления на входе для капиллярных колонок.

X5.2 Подкомитет D02.04.0H определил местоположение выбранных изменений к настоящему стандарту с момента последнего издания (D 2887–08), которые могут повлиять на применение данного стандарта.

⁹ Соответствующие данные имеются в штаб-квартире ASTM International и могут быть получены путем запроса исследовательского отчета RR: D02-1553 и D02-1564.

X5.2.1 Изменения:

- (1) Исправлены разделы 12 и 13.
- (2) Удалено исходное Приложение X3.

ССЫЛКИ

- | | |
|--|--|
| <ol style="list-style-type: none"> (1) Green, L. E., Schumauch, L. J., and Worman, J. C., <i>Analytical Chemistry</i>, Vol 32, 1960, p. 904. (2) Hickerson, J. F., <i>ASTM STP 577M</i>, ASTM International, 1973, p. 71. (3) Green, L. E., <i>Chromatograph Gives Boiling Point, Hydrocarbon Processing</i>, May, 1976. (4) Ford, D. C., Miller, W. H., Thren, R. C., and Wetzler, R., "Correlation of ASTM D 2887-73 Boiling Range Distribution Data with ASTM Method D 86-67 Distillation Data" In "Calculation of Physical Prop- | <ol style="list-style-type: none"> erties of Petroleum Products From Gas Chromatographic Analyses," Ed. by L. E. Green and D. K. Albert, <i>ASTM STP 577</i>, ASTM International, 1975, pp. 20-30. (5) Kennard, C., "Correlated ASTM Distillation Distribution Based on Simulated Distillation (ASTM D 2887) Data," Hewlett Packard, Avondale, PA, Application Note AN230-5, April 1979. (6) API Technical Data Book for Petroleum Refining, Chapter 3, Petroleum Fraction Distillation Interconversions, 1999. |
|--|--|

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ

Подкомитет D02.04 определил местоположение выбранных изменений к настоящему стандарту с момента последнего издания (D 2887-12), которые могут повлиять на применение данного стандарта.

- (1) Исправлены выбранные величины точек кипения, выраженные в градусах Фаренгейта в табл. 2 и добавлено примечание, объясняющее происхождение исправленных величин.
- (2) Исправлена сноска А в табл. 2.
- (3) Удалено требование к разрешению колонки.
- (4) Добавлено Приложение X3, Алгоритм расчета.
- (5) Исправлена скорость изменения хроматографического сигнала в прим. 8.
- (6) Исправлен 6.1.5 в отношении давления на входе для капиллярных колонок.
- (7) Исправлен 7.9.
- (8) Исправлен 10.4.
- (9) Добавлены табл. 4 и табл. 11.
- (10) Исправлена табл. 3.
- (11) Исправлена табл. 6.

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

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

Авторские права на данный стандарт принадлежат ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428-2959, USA. Заказ на отдельные копии (одну или несколько) настоящего стандарта можно послать в ASTM по указанному адресу или по телефону 610-832-9585, факсу 610-832-9555 или по электронной почте service@astm.org или через сайт в Интернете (www.astm.org). Права на фотокопирование стандарта также могут быть получены на сайте ASTM (www.astm.org/COPYRIGHT/).