

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И НЕФТЕГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов

В.И. ГАЙНУЛЛИН, Д.З. ВАЛИЕВ

**СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ
АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ**

Учебно-методическое пособие

Казань - 2016

УДК 665.7.035; 665.733
ББК 35.51

*Печатается по решению учебно-методической комиссии
ФГАОУВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»*

*Института геологии и нефтегазовых технологий
Протокол №10 от 05 мая 2016 г.*

*Заседания кафедры высоковязких нефтей и
природных битумов
Протокол № 10 от 15 мая 2015 года*

Рецензент:

доктор технических наук, профессор,
генеральный директор ОАО «ВНИИУС»
А.М. Мазгаров

Гайнуллин В.И., Д.З. Валиев

Современные методы испытаний автомобильных бензинов / В.И. Гайнуллин, Д.З. Валиев. – Казань: Казан. ун-т, 2016. – 192 с.

Предназначены для студентов, обучающихся по направлению 21.03.01; 21.04.01 «Нефтегазовое дело», для выполнения лабораторных работ по дисциплинам «Хранение и распределение нефти и нефтепродуктов», «Технологии производства топлив, масел и углеродных материалов», «Трубопроводный транспорт нефти и нефтепродуктов», «Технологии проектирования сооружений и эксплуатация газонефтепроводов и газонефтехранилищ», «Химмотология и трибология топлив и смазочных материалов», а также научных сотрудников, занимающихся научными изысканиями в этой области.

Пособие содержит методы определения и расчеты.

© Гайнуллин В.И.,
Д.З. Валиев, 2016
© Казанский университет,
2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Моторный метод определения октанового числа.....	5
Исследовательский метод определения октанового числа.....	17
Метод определения свинца.....	28
Метод определения смол выпариванием струей.....	39
Метод определения индукционного периода.....	50
Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии.....	66
Метод определения индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии.....	77
Метод испытания на медной пластинке.....	118
Метод определения плотности.....	124
Метод определения давления насыщенных паров нефти и нефтепродуктов.....	130
Метод определения фракционного состава.....	151
Фотоколориметрический метод определения железа.....	175
Контрольные вопросы.....	184
Список использованных источников.....	187

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению «Нефтегазовое дело», для выполнения лабораторных работ, а также научных сотрудников, занимающихся научными изысканиями в этой области.

Авторы рассматривают современные методы испытания показателей качества автомобильных бензинов, совокупность которых позволяет оценить соответствие испытуемого продукта требованиям нормативных документов. В число наиболее важного показателя можно отнести детонационную стойкость автомобильных бензинов, которое отражают в марках бензинов в виде цифр, характеризующих октановое число. В данном пособии авторы приводят два метода испытания октанового числа, а именно, моторный и исследовательский метод. Числовое значение октанового числа по исследовательскому методу применяют для маркировки современных автомобильных бензинов.

В данном пособии приведены 12 современных методов испытания качественных показателей автомобильных бензинов. Каждый метод подробно описан с точки зрения определения химмотологических свойств топлив. Автор подробно описывает суть химмотологических свойств автомобильных бензинов, перечисляет все необходимое оборудование, материалы и реактивы для проведения испытания, связанного с определением качественных показателей свойств.

В данном пособии приводятся контрольные вопросы для определения уровня подготовленности студентов и освоения изученного материала.

При написании учебного пособия использованы национальные и межгосударственные стандарты, которые отражены в списке литературы.

1. МОТОРНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА

Лабораторная работа описывает моторный метод определения детонационной стойкости, выраженной октановым числом, авиационных и автомобильных бензинов и их компонентов с октановыми числами до 110 единиц [1].

Метод состоит в сравнении детонационной стойкости испытуемого топлива и эталонного топлива, выраженной октановым числом.

Интенсивность детонации испытуемого топлива достигается изменением степени сжатия.

Октановое число, определенное по моторному методу, обозначается следующим образом: значение октанового числа/М (М - условный индекс моторного метода).

Октановое число, равное 100 и ниже, обозначает объемную долю изооктана в смеси с н-гептаном, эквивалентного по интенсивности детонации испытуемому топливу в условиях испытания по данному методу.

Октановое число выше 100 указывает на то, что в изооктан необходимо добавить определенное количество тетраэтилсвинца (табл. 1), чтобы полученная смесь была эквивалентна по интенсивности детонации испытуемому топливу при сравнении их в условиях испытания по данному методу [2].

Детонационную стойкость изооктана принимают равной 100 и нормального гептана 0.

Зависимость между содержанием ТЭС в изооктане и октановыми числами выше 100 приведена в табл. 1.1

Таблица 1.1

**Зависимость между содержанием ТЭС в изооктане и октановым числом
выше 100**

Октановое число	Содержание ТЭС в изооктане, см ³ /кг, при октановых числах									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
100	0,0000	0,0028	0,0057	0,0086	0,0114	0,0142	0,0170	0,0198	0,0226	0,0254
101	0,0284	0,0314	0,0344	0,0374	0,0404	0,0434	0,0465	0,0497	0,0530	0,0564
102	0,0599	0,0623	0,0670	0,0705	0,0740	0,0775	0,0809	0,0845	0,0880	0,0914
103	0,0952	0,0990	0,1028	0,1068	0,1107	0,1145	0,1184	0,1223	0,1263	0,1303
104	0,1344	0,1383	0,1428	0,1472	0,1516	0,1560	0,1603	0,1648	0,1692	0,1735
105	0,1780	0,1821	0,1872	0,1920	0,1968	0,2016	0,2063	0,2110	0,2158	0,2206
106	0,2254	0,2300	0,2354	0,2410	0,2466	0,2522	0,2578	0,2634	0,2689	0,2747
107	0,2805	0,2866	0,2927	0,2986	0,3047	0,3107	0,3168	0,3230	0,3292	0,3354
108	0,3416	0,3182	0,3550	0,3620	0,3688	0,3755	0,3822	0,3892	0,3964	0,4034
109	0,4104	0,4176	0,4250	0,4325	0,4403	0,4480	0,4558	0,4635	0,4714	0,4795
110	0,4876	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Перечень аппаратуры, материалов и реактивов

1. Установка одноцилиндровая типа УИТ-85 или другая с переменной степенью сжатия, в комплекте с электронным детонометром обеспечивающие получение результатов с точностью, установленной в стандарте.

2. Неэтилированный бензин марки Регуляр-92 ГОСТ Р 51105-97;

3. Топлива эталонные:

 изооктан (2, 2, 4-триметилпентан) эталонный по ГОСТ 5.394;

 нормальный гептан по ГОСТ 5.395;

 толуол (ч.д.а.) по ГОСТ 5789.

4. Топлива контрольные - смеси толуола (ч.д.а.), изооктана и н-гептана с номинальными октановыми числами, указанными в табл. 1.2:

Таблица 1.2

Контрольные топлива

Обозначение контрольного топлива	Объемная доля компонентов, %			Номинальное октановое число
	Толуол	н-Гептан	Изооктан	
1	58	42	0	67,1
2	62	38	0	71,1
3	68	32	0	76,9
4	74	26	0	81,7
5	74	21	5	85,4
6	74	14	12	90,5
7	74	8	18	95,6
8	74	4	22	99,3
9	74	0	26	100,9

5. Смеси эталонные промежуточные:

40 % изооктана и 60 % н-гептана,

60 % изооктана и 40 % н-гептана,

80 % изооктана и 20 % н-гептана.

Из этих смесей и эталонного изооктана получают смеси с октановым числом от 40 до 100 (табл. 1.3). Допускается готовить смеси эталонных топлив с октановым числом от 40 до 100 прямым смешением н-гептана и изооктана [2-4].

Таблица 1.3

Октановое число эталонной смеси

Октановое число эталонной смеси	Объемная доля компонентов, %			Эталонный изооктан
	Смесь 40%	Смесь 60%	Смесь 80%	
	изооктана 60% н-гептана	изооктана 40% н-гептана	изооктана 20% н-гептана	
40	100	0	0	0
42	90	10	0	0
44	80	20	0	0
46	70	30	0	0

Продолжение таблицы 1.3

48	60	40	0	0
50	50	50	0	0
52	40	60	0	0
54	30	70	0	0
56	20	80	0	0
58	10	90	0	0
60	0	100	0	0
62	0	90	10	0
64	0	80	20	0
66	0	70	30	0
68	0	60	40	0
70	0	50	50	0
72	0	40	60	0
74	0	30	70	0
76	0	20	80	0
78	0	10	90	0
80	0	0	100	0
82	0	0	90	10
84	0	0	80	20
86	0	0	70	30
88	0	0	60	40
90	0	0	50	50
92	0	0	40	60
94	0	0	30	70
96	0	0	20	80
98	0	0	10	90
100	0	0	0	100

6. Смеси эталонных топлив и контрольные топлива составляют по объему. Температура смешиваемых топлив не должна различаться более чем на 3°C.

7. Смеси эталонных топлив и контрольные топлива хранят в таре с герметичной укупоркой, приняв дополнительные меры для предотвращения испарения топлив в частично опорожненной таре.

8. Колбы мерные по ГОСТ 1770, вместимостью 250, 500 и 1000 см³.

9. Бюретки по ГОСТ 20292, вместимостью 50 и 100 см³ [5-7].

Порядок выполнения работы

Настройка и регулировка электронного детонометра типа ДП-60.

1. Проверяют нулевую точку указателя детонации.

Стрелку устанавливают на нуль регулировочным винтом на лицевой стороне указателя детонации.

2. Сетевой выключатель детонометра переводят в положение "Включено", прогревают детонометр в течение 30 мин и проверяют стабильность нулевого положения.

При этом тумблер "Датчик" должен быть в положении "Выключено", регуляторы усиления и диапазона в рабочем положении, а переключатель "Постоянная времени" в положении 1.

В случае отклонений стрелки указателя детонации от нулевого положения следует провести необходимую регулировку потенциометра, выведенного на лицевую панель детонометра и обозначенного "Регулировка нуля".

3. Переключатель "Постоянная времени" устанавливают в положение, при котором обеспечивается стабильность показаний стрелки указателя детонации.

4. Усиление и диапазон (чувствительность) детонометра регулируют на работающем двигателе с применением смесей эталонных топлив, октановое число которых отличается на 2 единицы.

5. Устанавливают индикатор степени сжатия в соответствии с октановым числом одной из взятых эталонных смесей по табл. 1.4 с внесением поправки на барометрическое давление и переключают кран карбюратора на эту смесь.

6. Ручки тонкой регулировки (ТР) усиления и диапазона устанавливают в середине шкалы, ручку грубой регулировки (ГР) диапазона переводят на десятое деление шкалы.

Переводят тумблер "Датчик" в положение "Включено" и медленно поворачивают по часовой стрелке ручку ГР усиления, пока стрелка указателя детонации не достигнет середины шкалы.

7. Регулируют состав топливо-воздушной смеси на максимальную интенсивность детонации и ручками регулировки усиления устанавливают показания указателя детонации на (55 ± 3) деления.

Если уровень топлива на максимальную интенсивность детонации трудно установить, значит, чувствительность детонометра недостаточна и ее следует увеличить, как указано в п.11.

8. Переключают кран карбюратора на вторую эталонную смесь и регулируют состав топливоздушной смеси на максимальную интенсивность детонации.

9. При переменной работе двигателя на эталонных смесях по максимальным показаниям указателя детонации определяют диапазон (чувствительность детонометра к изменению октанового числа).

Для октановых чисел выше 70 разность показаний указателя детонации при работе на топливах, различающихся между собой на 2 октановые единицы, должна быть 20 - 30 делений.

Для октановых чисел ниже 70 эта разность может быть меньше, но не менее 6 делений на 2 октановые единицы.

10. Все отсчеты по шкале указателя производят только при перемещении стрелки от меньших значений к большим. Для этого необходимо перед каждым отсчетом перевести тумблер "Датчик" в положение "Выключено", чтобы показания указателя детонации снизились до 20-30 делений, после чего вновь включают тумблер "Датчик".

Фиксируют только установившиеся показания.

11. Если чувствительность детонометра недостаточна, поворотом ручек ТР и ГР диапазона, увеличивают показания указателя детонации до 90 - 95 делений, а вращением ручек ТР и ГР усиления возвращают стрелку

указателя детонации в прежнее положение, повторяя эти операции до тех пор, пока не будет получен требуемый диапазон.

Таблица 1.4

Зависимость показаний индикатора степени сжатия и октанового числа при барометрическом давлении $101,3 \cdot 10^3$ Па (760 мм рт. ст.) для диффузора диаметром 14,0 мм

Показания индикатора, мм										
Октановое число	Октановое число в десятых долях единиц									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
40	7,95	7,96	7,97	7,98	7,99	8,0	8,01	8,02	8,03	8,04
41	8,05	8,06	8,07	8,08	8,09	8,10	8,11	8,12	8,13	8,14
42	8,15	8,16	8,17	8,18	8,19	8,20	8,21	8,22	8,23	8,24
43	8,25	8,26	8,27	8,28	8,29	8,30	8,32	8,33	8,34	8,35
44	8,36	8,37	8,39	8,40	8,41	8,42	8,43	8,45	8,46	8,47
45	8,48	8,49	8,51	8,52	8,53	8,54	8,55	8,57	8,58	8,59
46	8,60	8,61	8,63	8,64	8,66	8,66	8,67	8,69	8,70	8,71
47	8,72	8,73	8,75	8,76	8,77	8,78	8,79	8,81	8,82	8,83
48	8,84	8,86	8,87	8,88	8,90	8,91	8,92	8,94	8,95	8,96
49	8,98	8,99	9,00	9,02	9,03	9,04	9,06	9,07	9,08	9,12
50	9,11	9,13	9,14	9,16	9,17	9,18	9,20	9,21	9,22	9,24
51	9,25	9,26	9,28	9,29	9,30	9,32	9,33	9,34	9,36	9,37
52	9,38	9,40	9,41	9,42	9,44	9,45	9,46	9,48	9,49	9,50
53	9,52	9,53	9,54	9,56	9,57	9,58	9,60	9,61	9,62	9,64
54	9,65	9,66	9,68	9,69	9,70	9,72	9,73	9,74	9,76	9,77
55,	9,78	9,80	9,81	9,82	9,84	9,85	9,86	9,88	9,89	9,90
56	9,92	9,93	9,94	9,96	9,97	9,98	10,00	10,01	10,02	10,04
57	10,05	10,06	10,08	10,09	10,10	10,12	10,13	10,14	10,16	10,17
58	10,19	10,20	10,22	10,23	10,25	10,26	10,28	10,29	10,31	10,32
59	10,34	10,35	10,37	10,38	10,40	10,41	10,43	10,44	10,46	10,47
60	10,49	10,51	10,53	10,55	10,57	10,59	10,61	10,63	10,65	10,67
61	10,69	10,71	10,73	10,75	10,77	10,79	10,81	10,83	10,85	10,87
62	10,89	10,91	10,93	10,95	10,97	10,99	11,01	11,03	11,05	11,07
63	11,08	11,10	11,12	11,14	11,15	11,17	11,19	11,21	11,22	11,24
64	11,26	11,28	11,29	11,31	11,33	11,35	11,36	11,38	11,40	11,42
65	11,43	11,45	11,46	11,48	11,50	11,51	11,53	11,55	11,56	11,58
66	11,60	11,62	11,64	11,66	11,68	11,70	11,72	11,74	11,76	11,78
67	11,80	11,82	11,84	11,86	11,88	11,90	11,92	11,94	11,96	11,98
68	12,00	12,02	12,04	12,06	12,08	12,10	12,12	12,14	12,16	12,18
69	12,20	12,23	12,25	12,27	12,29	12,31	12,33	12,35	12,37	12,39
70	12,41	12,43	12,45	12,47	12,49	12,51	12,53	12,55	12,57	12,59
71	12,61	12,63	12,65	12,67	12,69	12,71	12,73	12,75	12,77	12,80
72	12,83	12,84	12,87	12,89	12,91	12,94	12,96	12,98	13,01	13,03

Продолжение таблицы 1.4

73	13,05	13,08	13,10	13,12	13,15	13,17	13,19	13,22	13,24	13,26
74	13,29	13,31	13,33	13,36	13,38	13,40	13,43	13,45	13,48	13,50
75	13,53	13,55	13,57	13,60	13,63	13,65	13,68	13,70	13,73	13,75
76	13,78	13,80	13,83	13,85	13,87	13,90	13,93	13,96	13,99	14,02
77	14,05	14,08	14,11	14,14	14,17	14,20	14,23	14,26	14,29	14,32
78	14,35	14,38	14,41	14,44	14,47	14,50	14,53	14,56	14,59	14,62
79	14,65	14,68	14,71	14,74	14,77	14,80	14,83	14,86	14,89	14,92
80	14,95	14,98	15,01	15,04	15,08	15,11	15,15	15,18	15,22	15,25
81	15,29	15,32	15,36	15,39	15,42	15,46	15,49	15,52	15,56	15,59
82	15,62	15,65	15,69	15,72	15,75	15,79	15,82	15,85	15,89	15,92
83	15,95	15,98	16,02	16,05	16,08	16,11	16,15	16,18	16,21	16,24
84	16,28	16,31	16,35	16,38	16,41	16,45	16,48	16,51	16,55	16,58
85	16,61	16,64	16,68	16,71	16,74	16,78	16,81	16,84	16,88	16,91
86	16,94	16,97	17,01	17,01	17,07	17,11	17,15	17,19	17,22	17,26
87	17,29	17,33	17,36	17,40	17,43	17,47	17,51	17,55	17,59	17,63
88	17,66	17,70	17,74	17,78	17,82	17,85	17,89	17,92	17,96	18,00
89	18,03	18,07	18,11	18,15	18,19	18,22	18,26	18,30	18,34	18,38
90	18,42	18,46	18,50	18,54	18,51	18,61	18,64	18,68	18,72	18,76
91	18,80	18,84	18,87	18,91	18,94	18,98	19,01	19,05	19,08	19,12
92	19,15	19,18	19,22	19,26	19,30	19,34	19,38	19,42	19,44	19,48
93	19,52	19,55	19,59	19,62	19,66	19,70	19,74	19,78	19,82	19,86
94	19,90	19,94	19,98	20,02	20,06	20,10	20,14	20,17	20,21	20,25
95	20,29	20,33	20,37	20,40	20,44	20,47	20,51	20,54	20,58	20,61
96	20,65	20,68	20,71	20,75	20,78	20,81	20,85	20,88	20,91	20,94
97	20,98	21,01	21,05	21,08	21,12	21,16	21,20	21,23	21,27	21,30
98	21,33	21,37	21,40	21,43	21,46	21,49	21,52	21,55	21,58	21,61
99	21,64	21,67	21,70	21,74	21,78	21,82	21,86	21,90	21,94	21,97
100	22,00	22,02	22,05	22,07	22,10	22,12	22,15	22,17	22,20	22,22
101	22,25	22,27	22,30	22,32	22,35	22,37	22,40	22,42	22,45	22,47
102	22,49	22,52	22,54	22,56	22,58	22,60	22,62	22,65	22,67	22,69
103	22,71	22,73	22,75	22,77	22,79	22,81	22,83	22,85	22,87	22,89
104	22,91	22,94	22,96	22,98	23,00	23,03	23,05	23,07	23,09	23,09
105	23,14	23,16	23,18	23,20	23,22	23,24	23,26	23,28	23,30	23,32
106	23,34	23,36	23,38	23,40	23,42	23,44	23,46	23,48	23,50	23,52
107	23,54	23,56	23,58	23,60	23,62	23,64	23,66	23,68	23,69	23,71
108	23,72	23,74	23,75	23,77	23,78	23,80	23,81	23,83	23,84	23,86
109	23,87	23,89	23,90	23,92	23,93	23,96	23,96	23,99	23,99	24,00
110	24,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Для уменьшения чувствительности детонометра поворотом ручек регулировки диапазона уменьшают показания указателя детонации до 20-30 делений, а поворотом ручек усиления восстанавливают первоначальные показания.

Примечание. Настройку и регулировку детонометров ДП-77 и ДП-84 выполняют в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

12. Регулировка детонометра считается законченной, если показания индикатора степени сжатия (микрометра) соответствуют данным табл. 1.4 – 1.6 с учетом поправки на барометрическое давление для октанового числа применяемой эталонной смеси, показания указателя детонации составляют при этом (55 ± 3) деления и чувствительность детонометра соответствует требованиям п.9.

13. При неудовлетворительной стабильности показаний указателя детонации исправность детонометра и указателя детонации проверяют по генератору стандартных сигналов, согласно инструкции по эксплуатации детонометра.

14. Настройка детонометра на стандартную интенсивность детонации

15. Настройку детонометра на стандартную интенсивность детонации производят ежедневно при установившемся рабочем режиме двигателя, на эталонной смеси с октановым числом, близким к предполагаемому октановому числу испытуемого топлива.

16. В соответствии с октановым числом выбранной эталонной смеси устанавливают индикатор степени сжатия согласно табл. 1.4 – 1.6 и с учетом поправки на барометрическое давление.

Таблица 1.5

Зависимость показаний индикатора степени сжатия и октанового числа при барометрическом давлении $101,3 \cdot 10^3$ Па (760 мм рт. ст.) для диффузора диаметром 15,0 мм

Октановое число	Показание индикатора, мм	Октановое число	Показание индикатора, мм	Октановое число	Показание индикатора, мм
40	5,88	60	8,66	80	13,74
41	5,97	61	8,88	81	14,06
42	6,06	62	9,10	82	14,42
43	6,16	63	9,32	83	14,80
44	6,26	64	9,54	84	15,18

Продолжение таблицы 1.5

45	6,36	65	9,78	85	15,53
46	6,47	66	10,00	86	15,90
47	6,60	67	10,24	87	16,24
48	6,72	68	10,47	88	16,60
49	6,85	69	10,70	89	16,97
50	6,99	70	10,94	90	17,30
51	7,12	71	11,15	91	17,69
52	7,27	72	11,40	92	18,04
53	7,42	73	11,65	93	18,40
54	7,58	74	11,92	94	18,76
55	7,74	75	12,20	95	19,12
56	7,90	76	12,55	96	19,48
57	8,08	77	12,80	97	19,83
58	8,26	78	13,08	98	20,18
59	8,46	79	13,38	99	20,55
				100	20,90

Таблица 1.6

Зависимость показаний индикатора степени сжатия и октанового числа при барометрическом давлении $101,3 \cdot 10^3$ Па (760 мм рт. ст.) для диффузора диаметром 19,0 мм

Октановое число	Показание индикатора, мм	Октановое число	Показание индикатора, мм	Октановое число	Показание индикатора, мм
40	5,18	61	7,90	82	13,46
41	5,28	62	8,12	83	13,84
42	5,38	63	8,34	84	14,20
43	5,48	64	8,58	85	14,56
44	5,58	65	8,82	86	14,94
45	5,70	66	9,04	87	15,80
46	5,82	67	9,28	88	15,67
47	5,93	68	9,50	89	16,04
48	6,04	69	9,73	90	16,40
49	6,15	70	9,71	91	16,78
50	6,26	71	10,18	92	17,12
51	6,38	72	10,40	93	17,48
52	6,50	73	10,64	94	17,84
53	6,62	74	10,90	95	18,20
54	6,74	75	11,15	96	18,56
55	6,88	76	11,42	97	18,93
56	7,02	77	11,70	98	19,30
57	7,17	78	12,00	99	19,65
58	7,33	79	12,34	100	20,00
59	7,50	80	12,70		

60	7,70	81	13,10		
----	------	----	-------	--	--

Проведение расчетов

Вычисляют среднее арифметическое значение показаний указателя детонации на испытуемом и двух эталонных топливах, полученные в соответствии с требованиями п. 3.5.

Октановое число испытуемого топлива (А) вычисляют методом интерполяции по формуле

$$A = A_1 + (A_2 - A_1) \cdot \frac{a_1 - a}{a_1 - a_2}, \quad (1)$$

где A_1 - объемная доля изооктана в смеси эталонных топлив, детонирующей сильнее испытуемого образца, топлива, %;

A_2 - объемная доля изооктана в смеси эталонных топлив, детонирующей слабее испытуемого топлива, %;

a - среднее арифметическое отсчетов по указателю детонации для испытуемого топлива;

a_1 - среднее арифметическое результатов из отсчетов по указателю детонации для смесей эталонных топлив A_1 ;

a_2 - среднее арифметическое результатов из отсчетов по указателю детонации для смесей эталонных топлив A_2 ;

При вычислении октанового числа топлива более 100 содержание ТЭС в см³/кг в изооктане, эквивалентном по детонационной стойкости испытуемому топливу (С), вычисляют по формуле

$$C = C_1 + (C_2 - C_1) \cdot \frac{c_1 - c}{c_1 - c_2}, \quad (2)$$

где C_1 - объемная доля ТЭС в изооктане, детонирующем сильнее испытуемого топлива, см³/кг;

C_2 - объемная доля ТЭС в изооктане, детонирующем слабее испытуемого

топлива, см³/кг;

c - среднее арифметическое отсчетов по указателю детонации для испытуемого топлива;

c_1 - среднее арифметическое отсчетов по указателю детонации для изооктана, соответствующего C_1 ;

c_2 - среднее арифметическое отсчетов по указателю детонации для изооктана, соответствующего C_2 ;

Найденному значению (C) в табл. 1.1 находят соответствующее значение октанового числа испытуемого топлива.

Октановое число, вычисленное с погрешностью до второго десятичного знака, округляют до первого десятичного знака. Октановое число, оканчивающееся на 0,05, округляют до ближайшей четной цифры и принимают за результат испытания.

Допустимые расхождения параллельных определений

Сходимость

Два результата испытаний, полученные одним исполнителем на одной установке, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает 0,5 октановой единицы.

Воспроизводимость

Два результата испытаний, полученные на двух разных установках, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает 1,6 октановых единиц.

2. ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА

Лабораторная работа описывает исследовательский метод определения детонационной стойкости, выраженной октановым числом, авиационных и автомобильных бензинов и их компонентов с октановыми числами до 110 единиц.

Метод состоит в сравнении детонационной стойкости испытуемого топлива и эталонного топлива, выраженной октановым числом.

Интенсивность детонации испытуемого топлива достигается изменением степени сжатия.

Октановое число, определенное по исследовательскому методу, обозначается следующим образом: значение октанового числа/И (И - условный индекс исследовательского метода).

Октановое число, равное 100 и ниже, обозначает объемную долю изооктана в смеси с н-гептаном, эквивалентного по интенсивности детонации испытуемому топливу в условиях испытания по данному методу [9].

Октановое число выше 100 указывает на то, что в изооктан необходимо добавить определенное количество тетраэтилсвинца (табл. 2.1), чтобы полученная смесь была эквивалентна по интенсивности детонации испытуемому топливу при сравнении их в условиях испытания по данному методу.

Детонационную стойкость изооктана принимают равной 100 и нормального гептана 0.

Таблица 2.1

**Зависимость между содержанием ТЭС в изооктане и октановым
числом выше 100**

Октановое число	Содержание ТЭС в изооктане, см ³ /кг									
	Октановое число в десятых долях единиц									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
100	0,0000	0,0028	0,0057	0,0086	0,0114	0,0142	0,0170	0,0198	0,0226	0,0254
101	0,0284	0,0314	0,0344	0,0374	0,0404	0,0434	0,0465	0,0497	0,0530	0,0564
102	0,0599	0,0634	0,0670	0,0705	0,0740	0,0775	0,0809	0,0845	0,0880	0,0914
103	0,0952	0,0990	0,1028	0,1068	0,1107	0,1145	0,1184	0,1223	0,1263	0,1303
104	0,1344	0,1383	0,1428	0,1472	0,1516	0,1560	0,1603	0,1648	0,1692	0,1735
105	0,1780	0,1824	0,1872	0,1920	0,1968	0,2016	0,2063	0,2110	0,2158	0,2206
106	0,2254	0,2300	0,2354	0,2410	0,2466	0,2522	0,2578	0,2634	0,2689	0,2747
107	0,2805	0,2866	0,2927	0,2986	0,3047	0,3107	0,3168	0,3230	0,3292	0,3354
108	0,3416	0,3482	0,3550	0,3620	0,3688	0,3755	0,3822	0,3892	0,3964	0,4034
109	0,4104	0,4176	0,4250	0,4325	0,4403	0,4480	0,4558	0,4635	0,4714	0,4795
110	0,4876	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Перечень аппаратуры, материалов и реактивов

1. Установка одноцилиндровая типа УИТ-85 или другая с переменной степенью сжатия, в комплекте с электронным детонометром обеспечивающие получение результатов с точностью, установленной в стандарте.

2. Топлива эталонные:

изооктан (2, 2, 4-триметилпентан) эталонный по ГОСТ 5.394;

нормальный гептан по ГОСТ 5.395;

Толуол (ч.д.а.) по ГОСТ 5789.

3. Топлива контрольные - смеси толуола (ч.д.а.), изооктана и н-гептана с номинальными октановыми числами, указанными в табл. 2.2:

Таблица 2.2

Топлива контрольные

Обозначение контрольного топлива	Объемная доля компонентов, %			Номинальное октановое число
	Толуол	н-Гептан	Изооктан	
1	58	42	0	76,0
2	62	38	0	81,0
3	68	32	0	88,0
4	74	26	0	93,6
10	74	18	8	98,6
11	74	11	15	103,8

4. Смеси эталонные промежуточные:

40% изооктана и 60% *n*-гептана;

60% изооктана и 40% *n*-гептана;

80% изооктана и 20% *n*-гептана.

Из этих смесей и эталонного изооктана получают смеси с октановым числом от 40 до 100 (табл.2.3).

Таблица 2.3

Октановое число эталонной смеси

Октановое число эталонной смеси	Объемная доля компонентов смеси, %			Эталонный изооктан
	Смесь 40% изооктана, 60% <i>n</i> -гептана	Смесь 60 % изооктана, 40% <i>n</i> -гептана	Смесь 80 % изооктана, 20% <i>n</i> -гептана	
40	100	0	0	0
42	90	10	0	0
44	80	20	0	0
46	70	30	0	0
48	60	40	0	0
50	50	50	0	0
52	40	60	0	0
54	30	70	0	0
56	20	80	0	0
58	10	90	0	0
60	0	100	0	0
62	0	90	10	0
64	0	80	20	0
66	0	70	30	0
68	0	60	40	0

Продолжение таблицы 2.3

70	0	50	50	0
72	0	40	60	0
74	0	30	70	0
76	0	20	80	0
78	0	10	90	0
80	0	0	100	0
82	0	0	90	10
84	0	0	80	20
86	0	0	70	30
88	0	0	60	40
90	0	0	50	50
92	0	0	40	60
94	0	0	30	70
96	0	0	20	80
98	0	0	10	90
100	0	0	0	100

Допускается готовить смеси эталонных топлив с октановым числом от 40 до 100 прямым смешением *n*-гептана и изооктана.

Смеси эталонных топлив и контрольные топлива составляют по объему, температура смешиваемых топлив не должна различаться более чем на 3°С.

5. Колбы мерные вместимостью 250, 500 и 1000 см³ по ГОСТ 1770.

6. Бюретки вместимостью 50 и 100 см³ по ГОСТ 29251.

7. Смеси эталонных топлив и контрольные топлива хранят в герметично закрытой таре в условиях, обеспечивающих стабильность качества топлива при хранении.

Порядок выполнения работы

1. Настройка и регулирование электронного детонатора типа ДП-60

1.1 Перед началом работы при обесточенном детонаторе следует проверить нулевую точку указателя детонации.

Стрелку на нуль устанавливают регулировочным винтом на лицевой стороне указателя детонации.

Сетевой выключатель детонометра переводят в положение "Включено" и детонометр прогревают в течение 30 мин, после чего проверяют стабильность нуля. При этом тумблер "Датчик" должен быть в положении "Выключено", регуляторы усиления и диапазона - в их рабочем положении, а переключатель "Постоянная времени".

В случае отклонения стрелки указателя детонации от нулевого положения следует провести необходимую регулировку потенциометра поворотом валика, выведенного на лицевую панель детонометра и обозначенного "Регулировка нуля".

Переключатель "Постоянная времени" устанавливают в положение, при котором обеспечивается стабильность показаний стрелки указателя детонации.

1.2 Усиление и диапазон (чувствительность) детонометра регулируют на работающем двигателе с применением смесей эталонных топлив, октановое число которых отличается на 2 единицы.

1.3 Устанавливают индикатор степени сжатия в соответствии с октановым числом одной из взятых эталонных смесей по табл.3 с внесением поправки на барометрическое давление и переключают кран карбюратора на эту смесь.

1.4 Ручки тонкой регулировки (ТР) усиления и диапазона устанавливают на середине шкалы, ручку грубой регулировки (ГР) диапазона переводят на десятое деление шкалы.

Переводят тумблер "Датчик" в положение "Включено" и медленно поворачивают по часовой стрелке ручку ГР усиления, пока стрелка указателя детонации не достигнет середины шкалы.

1.5 Регулируют состав топливовоздушной смеси на максимальную интенсивность детонации и ручками регулировки усиления устанавливают показания указателя детонации на (55 ± 3) деления.

Если уровень топлива на максимальную интенсивность детонации трудно установить, значит чувствительность детонометра недостаточная и ее следует увеличить, как указано в п.1.9.

1.6 Переключают кран карбюратора на вторую эталонную смесь и регулируют состав топливоздушной смеси на максимальную интенсивность детонации.

1.7 При переменной работе двигателя на эталонных смесях по максимальным показаниям указателя детонации определяют диапазон (чувствительность) детонометра к изменению октанового числа.

Для октановых чисел выше 70 разность показаний указателя детонации при работе на топливах, октановое число которых отличается на 2 единицы, должна быть 20-30 делений.

Для октановых чисел ниже 70 эта разность может быть меньше, но не менее 6 делений на 2 октановые единицы.

1.8 Все отсчеты по шкале указателя детонации производят только при перемещении стрелки от меньших значений к большим. Для этого необходимо перед каждым отсчетом перенести тумблер "Датчик" в положение "Включено", чтобы показания указателя детонации снизились до 20-30 делений, после чего вновь включают тумблер "Датчик".

Фиксируют только установившиеся показания.

1.9 Если чувствительность детонометра недостаточна, поворотом ручек ТР и ГР диапазона увеличивают показания указателя детонации до 90-95 делений, а вращением ручек ТР и ГР усиления возвращают стрелку указателя детонации в прежнее положение, повторяя эти операции до тех пор, пока не будет получен требуемый диапазон.

Для уменьшения чувствительности детонометра поворотом ручек регулировки диапазона уменьшают показания указателя детонации до 20-30 делений, а поворотом ручек усиления восстанавливают первоначальные показания.

Примечание. Настройку и регулировку детонометров ДП-77 и ДП-84 выполняют в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

1.10 Регулировка детонометра считается законченной, если:

показания индикатора степени сжатия соответствуют данным табл.4 с учетом поправки на барометрическое давление для октанового числа применяемой эталонной смеси;

показание указателя детонации составляет (55 ± 3) деления;

чувствительность детонометра соответствует требованиям п.1.7.

1.11 При неудовлетворительной стабильности показаний указателя детонации исправность детонометра и указателя детонации проверяют по генератору стандартных сигналов согласно инструкции по эксплуатации детонометра.

2. Настройка детонометра на стандартную интенсивность детонации

2.1 Настройку детонометра на стандартную интенсивность производят ежедневно, при установившемся рабочем режиме двигателя, на эталонной смеси с октановым числом, близким к предполагаемому октановому числу испытуемого топлива.

2.2 В соответствии с октановым числом выбранной эталонной смеси устанавливают индикатор степени сжатия согласно табл.2.4 с учетом поправки на барометрическое давление

Таблица 2.4

Зависимость показаний индикатора степени сжатия и октанового числа при барометрическом давлении $101,3 \cdot 10^3$ Па (760 мм рт. ст) для диффузора диаметром 14,0 мм

Показания индикатора, мм										
Октановое число	Октановое число в десятых долях единиц									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
40	11,21	11,22	11,23	11,24	11,25	11,26	11,26	11,27	11,28	11,29
41	11,30	11,31	11,32	11,33	11,34	11,35	11,36	11,36	11,37	11,38
42	11,39	11,40	11,41	11,42	11,43	11,44	11,45	11,45	11,46	11,47

Продолжение таблицы 2.3

43	11,48	11,49	11,50	11,51	11,51	11,52	11,53	11,54	11,55	11,56
44	11,57	11,58	11,59	11,60	11,61	11,62	11,63	11,63	11,64	11,65
45	11,66	11,67	11,68	11,68	11,69	11,70	11,71	11,72	11,73	11,74
46	11,75	1,76	11,77	11,78	11,79	11,80	11,80	11,81	11,82	11,83
47	11,84	1,85	11,86	11,88	11,89	11,90	11,91	11,92	11,93	11,94
48	11,95	11,96	11,97	11,98	11,99	12,00	12,01	12,02	12,03	12,04
49	12,05	12,06	12,07	12,08	12,09	12,10	12,10	12,11	12,12	12,13
50	12,14	12,15	12,15	12,16	12,17	12,18	12,19	2,20	12,21	12,22
51	12,23	12,24	12,25	12,26	12,27	12,28	12,29	12,30	12,31	12,32
52	12,33	12,34	12,35	12,35	12,36	12,37	12,39	12,39	12,40	12,41
53	12,42	12,43	12,44	12,45	12,46	12,47	12,48	12,49	12,50	12,51
54	12,52	12,53	12,54	12,55	12,56	12,56	12,57	12,58	12,59	12,60
55	12,61	12,62	12,63	12,64	12,64	12,65	12,66	12,67	12,68	12,69
56	12,70	12,71	12,72	12,73	12,74	12,74	12,75	12,76	12,77	12,78
57	12,79	12,80	12,81	12,82	12,83	12,84	12,85	12,86	12,87	12,88
58	12,89	12,90	12,91	12,92	12,93	12,94	12,94	12,95	12,96	12,97
59	12,98	12,99	13,00	13,01	13,02	13,03	13,04	13,05	13,06	13,07
60	13,08	13,09	13,10	13,11	13,13	13,14	13,15	13,16	13,17	13,18
61	13,20	13,21	13,22	13,23	13,24	13,26	13,27	13,29	13,30	13,31
62	13,33	13,35	13,36	13,37	13,38	13,39	13,40	13,41	13,42	13,43
63	13,45	13,46	13,47	13,48	13,49	13,51	13,52	13,53	13,54	13,55
64	13,57	13,58	13,59	13,61	13,62	13,63	13,65	13,66	13,67	13,68
65	13,70	13,71	13,72	13,73	13,74	13,76	13,77	13,78	13,79	13,80
66	13,82	13,83	13,84	13,85	13,87	13,88	13,89	13,91	13,92	13,93
67	13,94	13,95	13,96	13,97	13,99	14,00	14,01	14,02	14,03	14,04
68	14,06	14,07	14,08	14,09	14,10	14,12	14,13	14,14	14,15	14,16
69	14,18	14,19	14,20	14,21	14,22	14,24	14,25	14,26	14,27	14,28
70	14,30	14,31	14,32	14,34	14,35	14,36	14,37	14,38	14,40	14,41
71	14,43	14,44	14,45	14,46	14,48	14,49	14,50	14,51	14,51	14,52
72	14,54	14,55	14,57	14,58	14,59	14,61	14,62	14,63	14,65	14,66
73	14,68	14,69	14,71	14,72	14,74	14,76	14,77	14,79	14,80	14,81
74	14,83	14,84	14,86	14,87	14,89	14,90	14,92	14,93	14,95	14,96
75	14,98	14,99	15,01	15,03	15,04	15,06	15,07	15,09	15,10	15,12
76	15,13	15,15	15,17	15,19	15,21	15,23	15,25	15,27	15,29	15,31
77	15,33	15,35	15,37	15,39	15,40	15,42	15,44	15,46	15,48	15,50
78	15,52	15,53	15,55	15,57	15,58	15,60	15,61	15,63	15,65	15,67
79	15,69	15,71	15,73	15,75	15,77	15,79	15,81	15,83	15,84	15,86
80	15,88	15,90	15,91	15,93	15,95	15,96	15,98	16,00	16,01	16,03
81	16,05	16,07	16,08	16,10	16,12	16,13	16,15	16,17	16,19	16,21
82	16,23	16,25	16,27	16,29	16,30	16,32	16,34	16,36	16,38	16,40
83	16,42	16,44	16,46	16,48	16,50	16,52	16,54	16,56	16,58	16,60
84	16,62	16,64	16,66	16,68	16,70	16,72	16,74	16,76	16,78	16,80
85	16,82	16,84	16,86	16,88	16,90	16,92	16,94	16,96	16,98	17,00
86	17,03	17,05	17,07	17,09	17,12	17,14	17,16	17,18	17,20	17,22
87	17,25	17,27	17,30	17,32	17,35	17,37	17,40	17,42	17,45	17,47
88	17,50	17,52	17,55	17,57	17,59	17,62	17,64	17,66	17,68	17,71
89	17,74	17,77	17,80	17,83	17,86	17,88	17,90	17,92	17,94	17,96
90	17,99	18,02	18,04	18,07	18,09	18,12	18,14	18,17	18,19	18,21

Продолжение таблицы 2.3

91	18,24	18,26	18,29	18,31	18,34	18,37	18,40	18,43	18,46	18,49
92	18,52	18,55	18,58	18,61	18,64	18,67	18,70	18,73	18,76	18,79
93	18,82	18,85	18,88	18,91	18,94	18,97	19,00	19,03	19,06	19,09
94	19,12	19,15	19,17	19,20	19,23	19,27	19,30	19,33	19,39	19,42
95	19,45	19,48	19,51	19,55	19,58	19,62	19,66	19,70	19,74	19,78
96	19,82	19,86	19,90	19,94	19,98	20,01	20,05	20,08	20,12	20,16
97	20,20	20,24	20,28	20,32	20,36	20,40	20,44	20,48	20,52	20,56
98	20,60	20,64	20,68	20,72	20,76	20,80	20,84	20,88	20,93	20,97
99	21,01	21,06	21,10	21,15	21,20	21,25	21,30	21,35	21,40	21,45
100	21,50	21,55	21,60	21,65	21,70	21,76	21,81	21,87	21,93	21,98
101	22,04	22,10	22,16	22,22	22,28	22,33	22,39	22,45	22,50	22,56
102	22,61	22,67	22,72	22,78	22,83	22,89	22,95	23,00	23,06	23,12
103	23,18	23,24	23,29	23,35	23,40	23,46	23,51	23,56	23,61	23,66
104	23,70	23,74	23,78	23,82	23,86	23,89	23,93	23,97	24,00	24,03
105	24,07	24,10	24,14	24,17	24,21	24,25	24,28	24,32	24,35	24,39
106	24,42	24,46	24,50	24,53	24,57	24,61	24,64	24,68	24,71	24,74
107	24,77	24,80	24,83	24,86	24,89	24,91	24,94	24,97	25,00	25,02
108	25,05	25,07	25,09	25,12	25,15	25,18	25,21	25,24	25,27	25,30
109	25,32	25,35	25,38	25,41	25,44	25,46	25,49	25,51	25,54	25,57
110	25,60									

2.3 Переводят работу двигателя на выбранную эталонную смесь и при установившемся режиме регулируют состав топливовоздушной смеси на максимальные показания указателя детонации.

2.4 Если показания указателя детонации не соответствуют (55 ± 3) делениям, изменением положения ручек ТР и ГР усиления доводят показания указателя детонации до этого значения.

2.5 При последующих испытаниях степень сжатия изменяют до получения (55 ± 3) делений по указателю детонации на испытуемом топливе при соотношении топливовоздушной смеси, соответствующем максимальной детонации, что позволяет получать стандартную интенсивность детонации на испытуемом топливе.

3. Проверка установки по контрольным топливам

3.1 Для проверки установки выбирают контрольное топливо с номинальным октановым числом, наиболее близким к предполагаемому октановому числу топлива, предназначенного к испытанию.

3.2 Установку считают пригодной к эксплуатации, если отклонение оценки контрольного топлива не превышает $\pm 0,5$ октановой единицы от номинального октанового числа контрольного топлива, указанного в табл.2.

3.3 По контрольным топливам установку проверяют:

- перед началом испытания топлива;
- через каждые 7 ч непрерывной работы;
- при переходе к испытанию бензина другого сорта;
- при смене операторов или остановке двигателя более чем на 2 ч;
- при проведении в процессе испытания регулировочных работ или изменений в оборудовании.

Проведение расчетов

1. Вычисляют средние арифметические значения показаний указателя детонации на испытуемом и двух эталонных топливах

2. Октановое число испытуемого топлива (A) вычисляют методом интерполяции по формуле

$$A = A_1 + (A_2 - A_1) \cdot \frac{\alpha_1 - \alpha}{\alpha_1 - \alpha_2}, \quad (3)$$

где A_1 - объемная доля изооктана в смеси эталонных топлив, детонирующей сильнее испытуемого образца топлива, %;

A_2 - объемная доля изооктана в смеси эталонных топлив, детонирующей слабее испытуемого топлива, %;

α - среднее арифметическое отсчетов по указателю детонации для испытуемого топлива;

α_1 - среднее арифметическое результатов для смеси эталонных топлив A_1 ;

α_2 - среднее арифметическое результатов для смеси эталонных топлив A_2 .

3. Октановое число, вычисленное с точностью до второго десятичного знака, округляют до первого десятичного знака. Октановое число,

оканчивающееся на 0,05, округляют до ближайшей четной цифры и принимают за результат испытания.

Допустимые расхождения параллельных определений

1. Сходимость

Два результата испытаний, полученные одним исполнителем на одной и той же установке, признаются достоверными (с 95%-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает 0,5 октановой единицы.

2. Воспроизводимость

Два результата испытаний, полученные на двух разных установках, признаются достоверными (с 95%-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает 1,0 октановой единицы.

3. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА

Лабораторная работа описывает метод определения массовой концентрации свинца от 0,005 до 3,0 г/дм³ в авиационных и автомобильных бензинах.

Метод заключается в экстрагировании соединений свинца раствором монохлорида йода, разрушении монохлорида йода растворами аммиака и серноватистокислового натрия и спектрофотометрическом определении свинца в виде комплекса с 4- (2-пиридил-азо-)-резорцинолом (ПАР) или с сульффарсазеном (плюмбоном).

Перечень аппаратуры, материалов и реактивов

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, обеспечивающий полосу пропускания в области 500-540 нм.

Кюветы измерительные с расстояниями между рабочими гранями 10 мм.

Пипетки исполнения 1, вместимостью 1, 2, 5, 10 см³, 2-го класса точности по ГОСТ 29169.

Колбы исполнения 2, вместимостью 50, 100, 200, 250, 1000 см³, 2-го класса точности по ГОСТ 1770.

Стаканы типа В, исполнения 1, вместимостью 100, 150, 250, 400 см³ из термически стойкого стекла группы ТС по ГОСТ 25336.

Воронки типа ВД, вместимостью 25, 50, 100 см³ по ГОСТ 25336.

Цилиндры исполнения 2 или 3, вместимостью 25, 50, 100 см³ по ГОСТ 1770.

Склянки из темного стекла.

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г, 2-го класса точности по ГОСТ 24104.

Шкаф сушильный, обеспечивающий нагрев $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$.

Секундомер не ниже 2-го класса точности.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Вода дистиллированная, pH 5,4-6,6.

Хромовая смесь: калий двуххромовокислый по ГОСТ 4220, кислота серная по ГОСТ 4204, 5%-ный раствор.

Свинец (II) азотнокислый, х.ч. по ГОСТ 4236.

Калий йодноватокислый, х.ч. по ГОСТ 4202.

Калий йодистый, х. ч. по ГОСТ 4232.

Кислота азотная, х. ч. по ГОСТ 4461.

Кислота соляная, х. ч. по ГОСТ 3118 или ос. ч. по ГОСТ 14261.

Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 5-водный, ч. д. а., по ГОСТ 27068.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Сульфарсазен (плюмбон), ч. д. а.

4-(2-пиридил-азо)-резорцинол-индикатор (ПАР).

Воронка типа В по ГОСТ 25336.

Фильтры обеззоленные "белая лента".

Толуол по ГОСТ 5789, ч. д. а. или толуол нефтяной по ГОСТ 14710.

Кислота щавелевая по ГОСТ 22180, х. ч. или ч. д. а., 1%-ный раствор.

Электроплитка.

Допускается применять аналогичные средства измерения, реактивы и аппаратуру по классу точности не ниже предусмотренных стандартом.

Порядок выполнения работы

Подготовка к испытанию

1. Стекланную лабораторную посуду, используемую при испытании, обрабатывают хромовой смесью, промывают горячей и холодной водой. Затем промывают дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу.

2. Растворы для построения градуировочной кривой и проведения испытания готовят в соответствии с приложением.

3. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр подготавливают согласно инструкции по эксплуатации.

4. Кюветы промывают дистиллированной водой затем спиртом и сушат на воздухе, заполняют дистиллированной водой и измеряют для каждой кюветы величину поглощения относительно воздуха.

Две кюветы спектрофотометра считают пригодными для работы в паре, если разность измеряемых величин не превышает 0,02.

При последующих измерениях кюветы промывают дистиллированной водой затем спиртом.

5. Для построения градуировочной кривой в пять стаканов вместимостью 100 см³ вносят 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ раствор № 1 (см. приложение), что соответствует 0,0001, 0,0002, 0,0003, 0,0004, 0,0005 г свинца. Шестой стакан используют для контрольного опыта. Затем в каждый стакан последовательно добавляют по 5 см³ раствора монохлорида йода (раствор № 2), 10 см³ водного раствора аммиака (раствор № 3), при этом выпадает густой черный осадок; по каплям, при постоянном перемешивании, вводят 5-10 см³ раствора тиосульфата натрия (раствор № 4) до полного растворения осадка и обесцвечивания раствора.

Образование легкой мути свидетельствует о загрязненности посуды, в этом случае испытание повторяют.

Полученный бесцветный раствор из стаканов переносят в мерные колбы вместимостью 100 см³, ополаскивают каждый стакан дистиллированной водой 5-6 см³ и переносят ее в соответствующие колбы, добавляют пипеткой 5 см³ раствора плюмбона (раствор № 5) или 5 см³ раствора ПАР - (раствор № 6). Перемешивают содержимое мерных колб в течение 30 с и доводят их объем дистиллированной водой до метки, после чего полученные растворы выдерживают 3-5 мин.

Комплекс устойчив более 3 ч.

б. В приготовленных по п.2.5 растворах спектрофотометрически определяют свинец в виде комплекса с 4-(2-пиридил-азо)-резорцинолом (ПАР), измеряя оптическую плотность при длине волны 520 нм, либо с сульфарсазеном (плюмбоном), измеряя оптическую плотность при длине волны 500 нм, или фотоколориметрически в области длин волн 500-540 нм. Определение проводят в кюветах, подготовленных по п. 2.4, относительно контрольной пробы.

Фотометрирование проводят 2 раза для каждого раствора.

Если разность между последовательно измеренными значениями оптических плотностей (D) не превышает 10% относительно большего значения, то находят среднее арифметическое значение полученных величин для каждого раствора.

По полученным данным строят градуировочную кривую зависимости оптической плотности от массы свинца.

На рис. 3.1 в качестве примера приведена градуировочная кривая, полученная на приборе СФ-46 с индикатором сульфарсазеном. Периодичность проверки градуировочной кривой не реже одного раза в 2 мес.

При замене партий реактивов и после ремонта прибора градуировочную кривую строят заново.

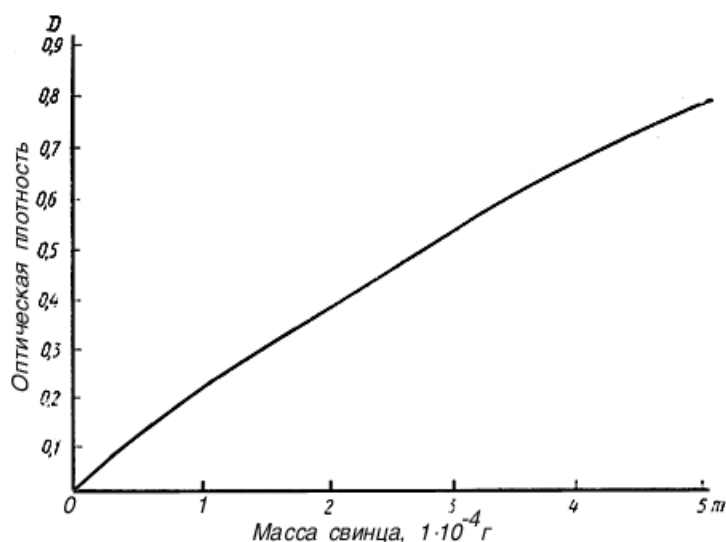


Рис. 3.1. Градуировочная кривая, полученная на приборе СФ-46 с индикатором сульфарсазеном

7. Пробу бензина отбирают в соответствии с ГОСТ 2517.

Если бензин содержит монометиланилин (АДА - антидетонационная добавка), пробу предварительно промывают 1% -ным раствором щавелевой кислоты.

Пробу бензина, взятую в соответствии с табл. 3.1, вносят пипеткой в делительную воронку, добавляют равный объем 1%-ного раствора щавелевой кислоты, встряхивают смесь в течение 2 мин и сливают нижний слой.

Процедуру промывки повторяют еще четыре раза такими же количествами раствора щавелевой кислоты.

Для удаления следов щавелевой кислоты бензин промывают не менее двух раз равными объемами дистиллированной воды до получения нейтральной реакции среды.

Таблица 3.1

Проба бензина

Предполагаемая концентрация свинца, г/дм ³	Объем пробы бензина, см ³	Объем раствора щавелевой кислоты, см ³	Объем дистиллированной воды, см ³
До 0,005	60	60x5	60x2
Св. 0,005 до 0,01 включ.	15	15x5	15x2
" 0,01 " 0,05 "	10	10x5	10x2
" 0,05 " 3,0 "	5	5x5	5x2

Проведение испытания.

1. Пробу анализируемого бензина, взятую в соответствии с табл. 3.2, вносят пипеткой в делительную воронку, содержащую 5 см³ раствора монохлорида йода (раствор № 2, см. приложение) и встряхивают смесь в течение 3 мин.

Смесь должна разделиться на два слоя, если этого не произошло, следует добавить 5 см³ дистиллированной воды, слегка взболтать содержимое воронки и дать слоям разделиться. Нижний слой (экстрагент) должен иметь насыщенный желтый или оранжевый цвет; если цвет раствора бледно-желтый или бесцветный, экстракцию повторяют 5 см³ раствора монохлорида йода до достижения нужной окраски исследуемого раствора.

Если при экстракции свинца монохлоридом йода происходит осмоление бензина, необходимо объем испытуемого бензина, вновь взятого для анализа, разбавить толуолом в соотношении 1:3 или 1:5.

Таблица 3.2

Проба анализируемого бензина

Концентрация свинца, г/дм ³	Объем испытуемого бензина, см ³
До 0,005	50,0*
Св. 0,005 до 0,010	10,0
" 0,010 до 0,050	5,0
" 0,050 до 0,15	2,0

Продолжение таблица 3.2

" 0,15 до 0,50	0,5
" 0,5 до 1,5	0,2
" 1,5 до 3,0	0,1

* Объем испытуемого бензина, равный 50 см³, удобнее обрабатывать монохлоридом йода (встряхивание в течение 3 мин) в мерной колбе с притертой пробкой вместимостью 200-250 см³, после чего содержимое колбы переносят в делительную воронку, ополаскивают колбу дистиллированной водой и добавляют ее к содержимому воронки, далее проводят анализ, как описано ниже.

2. После разделения слоев нижний анализируемый слой переносят в стакан вместимостью 100 см³. К содержимому делительной воронки добавляют 2 см³ дистиллированной воды, смесь встряхивают 1-2 мин переносят нижний слой в стакан с анализируемым раствором (экстрактом).

Повторяют промывку 2-3 раза до получения бесцветного нижнего слоя.

Если в анализируемом растворе присутствуют твердые частицы (продукты осмоления непредельных углеводов), мешающие проведению испытания, их отфильтровывают, фильтр промывают 5 см³ дистиллированной воды, промывные воды соединяют с анализируемым раствором.

Стакан с анализируемым раствором (экстракт с промывными водами) ставят на горячую плитку, кипятят 1 мин для завершения разложения органических соединений свинца и охлаждают содержимое стакана.

3. В стакан с анализируемым раствором добавляют 10 см³ водного раствора аммиака (раствор № 3 см. приложение), при этом выпадает густой черный осадок; при постоянном перемешивании, по каплям вводят 5-10 см³ раствора тиосульфата натрия с массовой концентрацией 100 г/дм³ (раствор № 4) до полного растворения осадка и обесцвечивания анализируемого раствора.

Если при добавлении раствора аммиака черный осадок не выпадает, то и в этом случае в анализируемый раствор добавляют 3-5 капель раствора тиосульфата натрия и продолжают испытание.

4. Раствор из стакана переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, ополаскивают стакан дистиллированной водой, которую сливают также в мерную колбу.

Добавляют пипеткой 5 см³ раствора сульфарсазена (раствор № 5) или 5 см³ раствора ПАР (раствор № 6). Перемешивают содержимое мерной колбы в течение 30 с и доводят ее объем дистиллированной водой до метки. Полученный раствор выдерживают 3-5 мин.

Фотометрирование проводят в соответствии с п. 2.6 относительно контрольной пробы, в которую входят все реактивы, кроме содержащих свинец.

По градуировочной кривой находят массу свинца в испытуемом растворе в граммах.

Проведение расчетов

1. Массовую концентрацию свинца (C), г/дм³, в испытуемом бензине вычисляют по формуле:

$$C = 1000 \cdot \frac{m}{V}, \quad (4)$$

где m - масса свинца, найденная по градуировочной кривой, г;

V - объем бензина, взятый для анализа, см³.

2. За результат испытания принимают среднее арифметическое двух определений, если расхождение между ними не превышает величину сходимости (рис 3.2).

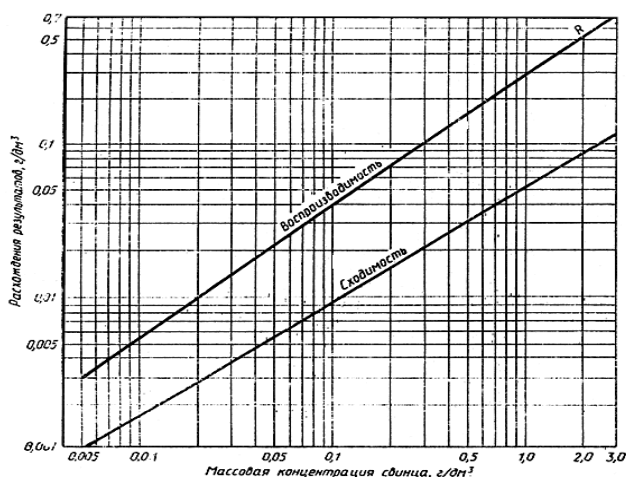


Рис. 3.2. Результаты испытаний

3. Концентрацию свинца менее $0,005 \text{ г/дм}^3$ оценивают как отсутствие свинца.

4. Для контроля правильности результатов определения рекомендуется использовать стандартный образец СБ-1 (ОСО 53-89) и СБ-2 (ОСО 159-90) в соответствии с инструкцией по применению.

Допустимое расхождение параллельных определений

1. Сходимость

Два результата определений, полученные одним исполнителем в одной лаборатории, признаются достоверными (с 95%-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значения большего результата, приведенного на рис. 3.2.

2. Воспроизводимость

Два результата испытания, полученные в двух разных лабораториях, признаются достоверными (с 95%-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значения большего результата, приведенного на рис. 3.2.

Приготовление растворов для построения градуировочной кривой и
проведения испытания

Наименование раствора	Применяемые реактивы, растворители	Способ приготовления	Срок хранения
1	2	3	4
РАСТВОРА массовой концентрации по азотнокислому свинцу II 1 мг/см^3	Свинец азотнокислый (высушенный до постоянной массы при температуре $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ по ГОСТ 4212); кислота азотная, концентрированная; вода дистиллированная	В мерной колбе вместимостью 1000 см^3 растворяют в воде 1 см^3 азотной кислоты и $(1,600 \pm 0,005)$ г азотнокислого свинца и доводят объем дистиллированной водой до метки	1 год
РАСТВОР № 1 массовой концентрации по азотнокислому свинцу $0,1 \text{ мг/см}^3$	Раствор А вода дистиллированная	10 см^3 раствора А доводят дистиллированной водой до метки в мерной колбе вместимостью 100 см^3	1 месяц
РАСТВОР № 2 монохлорид йода концентрации 1 моль/дм^3	Йодистый калий, соляная кислота концентрированная, йодноватокислый калий, вода дистиллированная	В стакан вместимостью 400 см^3 помещают $(22,5 \pm 0,5)$ г йодистого калия, взвешенного с точностью $0,1$ г, добавляют 90 см^3 дистиллированной воды и осторожно приливают 90 см^3 концентрированной соляной кислоты, охлаждают раствор до температуры окружающей среды. К раствору добавляют $(15,0 \pm 0,5)$ г йодноватокислого калия и перемешивают до образования прозрачного оранжевого раствора. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 200 см^3 , доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают	3 месяца
РАСТВОР № 3 аммиак водный	Аммиак водный, концентрированный; вода дистиллированная	Смешивают 1 объем аммиака и 1 объем воды	Готовят перед испытанием

Продолжение таблицы 3.1

РАСТВОР № 4 натрия тиосульфат, массовой концентрации 100 г/дм ³	Натрия тиосульфат, вода дистиллиро- ванная	10 г натрия тиосульфата растворяют в мерной колбе емкостью 100 см ³ и доводят до метки дистиллированной водой	7 суток в склянке из темного стекла
РАСТВОР № 5 сульфарсазен (плюмбон) массовой концентрации 1 г/дм ³	Сульфарсазен, раствор N 3, вода дистиллированная	В мерную колбу емкостью 1000 см ³ помещают 1 г сульфарсазена, 700 см ³ воды, 7 см ³ раствора N 3, доводят дистиллированной водой до метки	15 дней в склянке из темного стекла
РАСТВОР № 6 4-(2-пиридил- азо)- резорцинол (ПАР) массовой концентрации 0,250 г/дм ³	ПАР, аммиак водный концент- рированный, вода дистиллированная	ПАР, 700см ³ дистиллированной воды и 10см ³ аммиака водного концентрированного и доводят водой до метки	3 месяца в склянке из темного стекла

4. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СМОЛ ВЫПАРИВАНИЕМ СРУЕЙ

Лабораторная работа описывает метод определения фактических смол в автомобильном и авиационном бензинах, легких дистиллятах, используемых для их получения, а также в авиационных топливах для турбореактивных двигателей.

Стандарт также устанавливает определение содержания непромытых смол в автомобильном бензине.

Основная цель испытаний - измерение количества продуктов окисления, образующихся в топливах, в условиях, приближенных или воспроизводящих условия применения этих топлив на соответствующих двигателях.

Фактические смолы - остаток от выпаривания авиационного бензина или топлива для турбореактивных двигателей или нерастворимая в гептане часть остатка от выпаривания автомобильного бензина (промытые смолы).

Непромытые смолы - остаток от выпаривания автомобильного бензина, состоящий из фактических смол и трудноиспаряющихся компонентов присадки.

Метод заключается в испарении определенного объема топлива при заданных температурах и расходе воздуха и пара с последующим определением остатка или массы остатка, промытого растворителем.

Перечень аппаратуры, материалов и реактивов

Воздух очищенный, подается под давлением, не превышающим 34,5 кПа.

Толуол $C_6H_5CH_3$ или по ГОСТ 14710.

Ацетон $CH_3CO CH_3$ или по ГОСТ 2603.

Растворитель для смол: смесь равных объемов толуола и ацетона в соотношении 1:1.

Гептан $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ или гептан нормальный эталонный по ГОСТ 25828.

Пар, не содержащий масла, подается при давлении не ниже 34,5 кПа.

Вода

Допускается применять другие реактивы с квалификацией чистоты ч. д. а.

Аппаратура

Весы с погрешностью взвешивания не более 0,1 мг или весы лабораторные общего назначения с пределом взвешивания 200 г не ниже 2-го класса точности.

Лабораторные стаканы вместимостью 100 см³, как указано на рисунке

1.1 Стаканы помещают комплектами, причем их количество в каждом комплекте зависит от числа гнезд в бане для выпаривания. На каждом стакане делают несмываемую метку в виде номера или буквы, оставляя стакан с минимальной массой для использования в качестве тары.

Емкость для охлаждения - эксикатор или герметично закрытая емкость другого типа для охлаждения стаканов перед взвешиванием или эксикаторы по ГОСТ 25336, не содержащие высушивающего вещества.

Баня для выпаривания, представляющая собой цельнометаллический блок или емкость, заполненную жидкостью, с электрообогревом (рис. 4.1). В бане предусмотрены гнезда и выпускные отверстия для двух или более стаканов. Скорость потока из каждого выпускного отверстия, снабженного коническими держателями, должна быть (1000 ± 150) см³/с. При применении жидкостной бани уровень соответствующей жидкости должен быть на расстоянии 25 мм от верхнего края. Температуру бани можно поддерживать автоматическим регулированием или нагреванием с обратным холодильником жидкостей соответствующего состава.

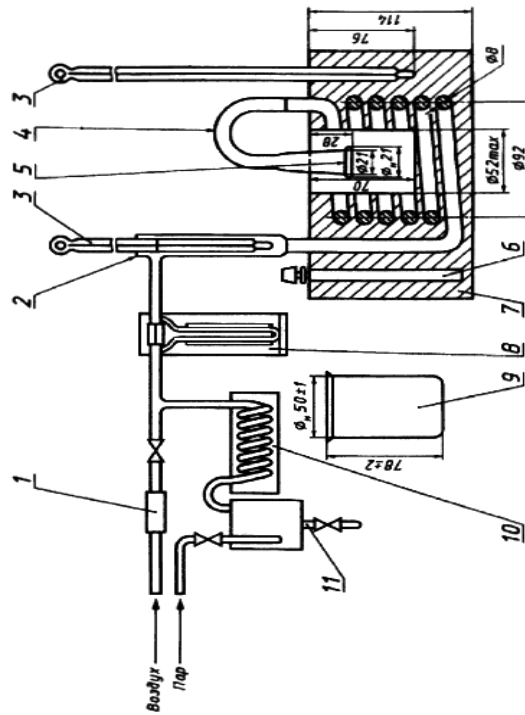


Рис. 4.1 Аппарат для определения содержания смол
выпариванием струей

1- фильтр из хлопчатобумажной или стеклянной ваты; 2 - гнездо для термометра (произвольное); 3 - термометры; 4- съемный держатель (адаптер); 5 - медный экран 500-600 мкм; 6 - терморегулятор; 7 - баня (цельнометаллический блок); 8 - расходомер; 9 - стакан; 10 - пароперегреватель; 11 - пароулавливатель

Расходомер, обеспечивающий измерение общего расхода воздуха или пара $1000 \text{ см}^3/\text{с}$ для каждого выпускного отверстия.

Воронка фильтрующая вместимостью 150 см^3 , изготовленная из спеченного стекла с максимальным диаметром пор 150-250 мкм.

Пароперегреватель с газовым или электрическим обогревом, обеспечивающий подачу необходимого количества пара при $(232 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ к входному отверстию бани.

Термометр, удовлетворяющий требованиям, изложенным в приложении А.

Цилиндры мерные вместимостью 50 см^3 , 100 см^3 и 2 дм^3 [3].

Щипцы из нержавеющей стали.

Термостат, регулируемый на (150 ± 2) °С.

Цилиндры измерительные 1-25, 3-25, 1-50 по ГОСТ 1770.

Цилиндры или сосуд вместимостью 2 дм³.

Пипетки исполнений 1а, 2, 2а, 1-го и 2-го классов точности вместимостью 25 см³ по ГОСТ 29169-91.

Воздуходувка или лабораторный компрессор, или общая магистраль для подачи воздуха.

Воронка фильтровальная со стеклянным спеком Г-1 или Г-2, вместимостью 150 см³ или бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

Пинцет.

Термометры стеклянные типа ТИН 4 или ТИН 9 по ГОСТ 400.

Аппарат для определения фактических смол (рисунок 1.1) или типа ТЛ-2.

Фильтр из стеклянного волокна.

Порядок выполнения работы

Лабораторные стаканы, включая стакан для контрольного опыта, промывают растворителем до тех пор, пока не удалят все смолы. Стаканы тщательно прополаскивают водой и погружают в моющий раствор. Тип deterгента и условия его применения устанавливают в каждой лаборатории. Критерием удовлетворительной очистки может служить сравнение качества очистки стаканов при применении раствора хромовой кислоты (в свежей хромовой кислоте выдерживают в течение 6 ч, ополаскивают дистиллированной водой и сушат). Вынимают стаканы из раствора с помощью щипцов из нержавеющей стали и в дальнейшем не касаются стаканов руками, а пользуются щипцами.

Стаканы тщательно промывают сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой и сушат в термостате при 150°С не менее 1 ч.

Стаканы охлаждают не менее 2 ч в емкости для охлаждения, помещаемой около весов.

При очистке моющими средствами соблюдают правила предосторожности так же тщательно, как при работе с раствором коррозионно-агрессивной хромовой кислоты. Последний используют в качестве эталона, он может заменять моющие растворы в указанной методике очистки.

Предупреждение - Хромовая кислота опасна для здоровья. Она токсична, является признанным канцерогеном, так как содержит соединения Cr (VI), коррозионно-агрессивна и потенциально опасна при контакте с органическими веществами. При очистке с помощью раствора хромовой кислоты надевают защитную одежду и защищают глаза. Нельзя засасывать ртом указанный раствор, после использования раствор нельзя сливать, его следует нейтрализовать с особой тщательностью из-за присутствующей в нем серной кислоты и разложить в соответствии со стандартными методиками для токсичных лабораторных отходов (хром чрезвычайно опасен для окружающей среды). Очищающие растворы сильно окисляющих кислот, не содержащие хром, также очень коррозионные и потенциально опасные при контакте с органическими материалами, не вызывают проблемы с ликвидацией.

По таблице 4.1 подбирают условия, необходимые для испытания авиационных и автомобильных бензинов или топлив для турбореактивных двигателей, и устанавливают аппарат в соответствии с методикой, указанной в 7.2 или 8.2. При применении наружного обогрева температуру среды, в которой происходит испарение, регулируют так, чтобы обеспечить заданную температуру в гнезде, в котором проводят определение.

Условия испытаний

Тип образца	Испаряющий агент	Температура определения, °С	
		бани	гнезда
Бензин авиационный и автомобильный	Воздух	160-165	150-160
Топливо для турбореактивных двигателей	Пар	232-246	229-235

При испытании топлив для турбореактивных двигателей допускается использовать в качестве испаряющего агента воздух при температуре бани 177-187 °С, гнезда 173-183 °С.

Стаканы взвешивают с погрешностью не более 0,1 мг относительно контрольного стакана. При использовании весов с одной чашкой стакан для контрольного опыта взвешивают.

Если в испытуемом образце присутствуют взвешенные или осевшие твердые частицы, топливо тщательно перемешивают в емкости. Какое-то количество образца сразу фильтруют при атмосферном давлении через фильтрующую воронку.

В каждый из стаканов помещают по 50 или 25 см³ топлива, за исключением стакана для контрольного опыта, для каждого топлива используют один стакан. Заполненные стаканы и стакан для контрольного опыта помещают в баню для выпаривания. Первый и последний стаканы должны помещаться с небольшим промежутком времени. При выпаривании топлива воздухом каждый стакан помещают в баню и устанавливают на место конический держатель. При выпаривании паром стаканы нагревают в течение 3 мин перед тем, как установить на место конический держатель, который перед соединением с выпускным отверстием подогревают в струе пара. Конические держатели центрируют над поверхностью жидкости. Топливо испаряют в течение 30 мин, поддерживая заданную температуру и

скорость потока пара. Испытуемые одновременно образцы должны иметь аналогичные условия испарения.

Следует соблюдать осторожность, избегать разбрызгивания при введении струи воздуха или пара. Разбрызгивание может являться причиной ошибок в значениях фактических смол.

Примечание - Для получения более точных результатов для каждого образца целесообразно проводить параллельные испытания.

По окончании нагревания стаканы вынимают из бани и переносят для охлаждения в емкость, которую помещают около весов, и охлаждают не менее 2 ч. Стаканы взвешивают.

Стаканы, содержащие нерастворимую в гептане порцию смол, отделяют. Остальные стаканы промывают для повторного использования.

В каждый из стаканов, отделенных и контрольный стакан добавляют 25 см³ гептана и встряхивают в течение 30 с. Смесь выдерживают 10 мин.

Раствор гептана сливают и отбрасывают, предотвратив потери любого твердого остатка.

Повторяют экстрагирование, добавляя повторно 25 см³ гептана. Экстрагирование проводят третий раз, если экстракт окрашен.

Стаканы, включая стакан для контрольного опыта, помещают в баню для выпаривания, температура которой 160-165 °С, и, не устанавливая конических держателей, сушат их в течение 5 мин.

По окончании сушки стаканы удаляют из бани и помещают в емкость для охлаждения, стоящую около весов; охлаждают не менее 2 ч. Взвешивают и записывают массу стаканов.

Технические требования к термометрам

A.1 Термометр, должен соответствовать требованиям таблицы A.1.

Таблица А.1

Технические требования к термометрам для определения содержания
смола выпариванием струей

Показатель	Значение
1 Диапазон температур, °С	От - 5 до + 400
2 Цена деления, °С	1
3 Погружение, мм	76
4 Общая длина, мм	410-420
5 Диаметр стержня, мм	От 6,0 до 7,5
6 Форма ртутного резервуара	Цилиндрическая
7 Длина ртутного резервуара, мм	От 10 до 15
8 Диаметр ртутного резервуара, мм	От 5,0 до 6,0
9 Длина градуированной части, мм	250-290
10 Расстояние от дна ртутного резервуара до метки, °С	100-110
11 Длинные штрихи через каждые	5 °С
12 Цифровые обозначения через каждые	10 °С
13 Камера расширения	См. примечание
14 Погрешность шкалы, не более	1 °С - до 301 °С, 1,5 °С - свыше 301 °С
Примечание - камера расширения предусматривает сброс давления газа, чтобы избежать разрушения ртутного резервуара при высоких температурах. Нельзя соединять разделившийся столбик ртути и нагревать термометр выше самого высокого показания	

А.2 Поправка на выступающий столбик ртути

Если средняя температура среды, окружающей выступающий столбик ртути, отличается от ожидаемой температуры выступающего столбика, представленной в таблице А.2, показания термометра должны быть соответствующим образом скорректированы.

Таблица А.2

Поправки на выступающий столбик ртути
В градусах Цельсия

Показание термометра	Средняя температура выступающего столбика ртути
0	19
100	50
200	75
300	89
370	92

Допускается использовать стеклянные термометры типа ТИН 9 и ТИН 4 по ГОСТ 400.

Проведение расчетов

1. Концентрацию смол A , мг/100 см³ вычисляют по формуле

$$A = 2000[(m_1 - m_3) - (m_2 - m_4)], \quad (5)$$

где m_1 - масса стакана для образца с остатком, г;

m_2 - масса контрольного стакана после испытания, г;

m_3 - масса пустого стакана для образца, г;

m_4 - масса контрольного стакана до испытания, г.

2. Если взвешивания проведены с учетом контрольного опыта до и после испытания на весах с двумя чашками, то используют формулу

$$A = 2000(m_5 - m_6), \quad (6)$$

где $m_5 = m_1 - m_4$, г;

$m_6 = m_3 - m_4$, г.

При объеме испытуемого топлива 25 см³ содержание смол вычисляют по формулам, используя коэффициент 4000.

За результат определения принимают среднее арифметическое двух определений.

3. Запись результатов

Для авиационных топлив результаты записывают с точностью до 1 мг/100 см³ как фактические смолы.

Для автомобильных топлив результаты записывают с точностью до 1 мг/100 см³ как содержание непромытых смол или содержание промытых (фактических) смол или то и другое.

Для всех топлив в случае, если до выпаривания проводилось фильтрование (10.4), после цифрового значения записывают слово "отфильтрованные".

Допустимые расхождения параллельных определений

Точность метода, полученная статистическим исследованием межлабораторных результатов испытания, представлена графически на рис. 4.2.

Сходимость

Расхождение между последовательными результатами определения, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянно действующих условиях, при нормальном и правильном выполнении метода испытания, не должно превышать нижеуказанные значения более одного случая из двадцати.

$r = 1,71 + 0,095 x$ для фактических смол (авиационный бензин);

$r = 0,5882 + 0,249 x$ для фактических смол (топливо для турбореактивных двигателей);

$r = 0,42 x$ для непромытых смол;

$r = 0,882 + 0,2746 x$ для промытых смол,

где x - среднее значение сравниваемых результатов.

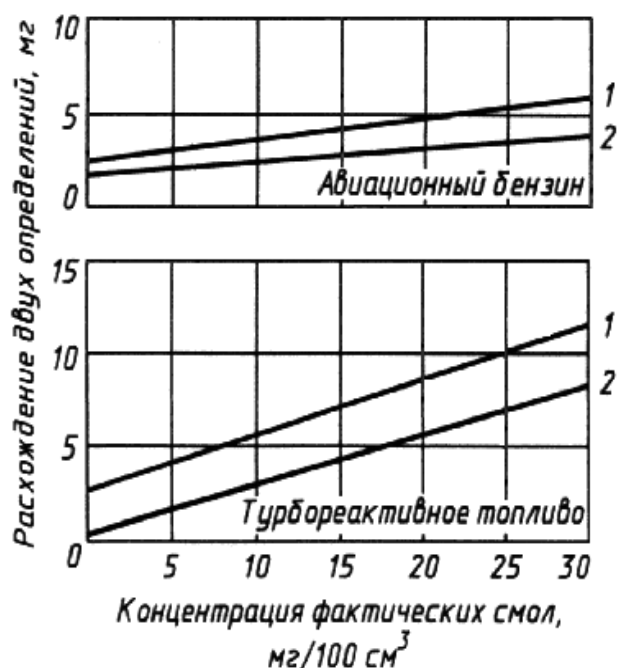


Рис. 4.2. Точность определения фактических смол

1 - воспроизводимость; 2 - сходимость

Воспроизводимость

Расхождение между двумя единственными и независимыми результатами испытаний, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном исследуемом материале при нормальном и правильном выполнении метода испытания, не должно превышать нижеуказанные значения более одного случая из двадцати.

$$R = 2,60 + 0,126x \text{ для фактических смол (авиационный бензин);}$$

$R = 2,941 + 0,2794x$ для фактических смол (только для турбореактивных двигателей);

$$R = 1,333x \text{ для непромытых смол;}$$

$$R = 1,06 + 0,5567x \text{ для промытых смол;}$$

где x - среднее значение сравниваемых результатов.

Примечание - Вышеприведенные значения точности метода для содержания промытых и непромытых смол были получены только на образцах автомобильного бензина.

5. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДУКЦИОННОГО ПЕРИОДА

Лабораторная работа описывает методы (А и Б) определения индукционного периода, характеризующие склонность бензинов к окислению и смолообразованию при длительном хранении.

Метод заключается в определении времени, в течение которого испытуемый бензин, находящийся в среде кислорода под давлением 700 кПа (7 кгс/см²) и при температуре 100 °С, практически не подвергается окислению.

Перечень аппаратуры, материалов и реактивов

МЕТОД А

1. Аппаратура, материалы и реактивы

1.1 Бомба для окисления из нержавеющей стали (рис. 5.1).

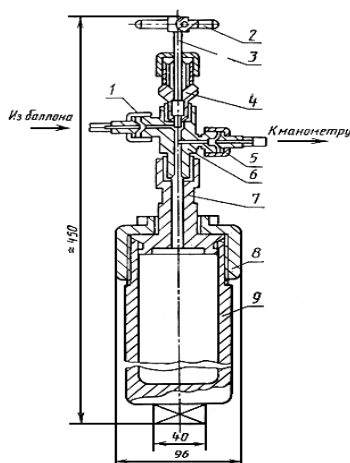


Рис. 5.1. Бомба для окисления из нержавеющей стали

- 1 - верхнее отверстие; 2 - вороток; 3 - шток клапана; 4 - вентиль; 5 - нижнее отверстие; 6 - тройник; 7 - грибок; 8 - крышка; 9 - корпус бомбы

Крышка бомбы должна свободно перемещаться по стержню грибка и вращаться над его расширенной частью, которая пришлифована к корпусу бомбы. При завинчивании крышки расширенная часть грибка герметично закрывает корпус бомбы.

1.2 Манометр кислородный класса 1,5, обеспечивающий проведение измерений в диапазоне 0-1600 кПа (0-16 кгс/см²), или любой другой прибор с тем же диапазоном измерения и погрешностью не более 20 кПа (0,2 кгс/см²).

Трубка из углеродистой стали или меди и наружным диаметром 5 мм и толщиной стенки 1 см, согнутая в спираль и служащая для соединения бомбы с манометром.

Трубка медная высокого давления для присоединения редуктора к бомбе.

1.3 Подставка (рис. 5.2) из стали для установки бомбы при ее завинчивании и заполнении кислородом. Подставка должна быть привинчена к устойчивому столу.

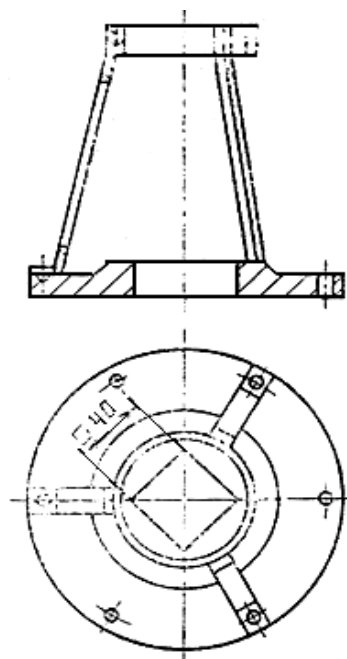


Рис. 5.2. Подставка из стали для установки бомбы при ее завинчивании и заполнении кислородом

1.4 Ключ для завинчивания бомбы.

1.5 Баллон с кислородом чистотой не менее 98%.

1.6 Редуктор для кислорода.

1.7 Баня с гнездами для бомб, высота бани не менее 400 мм.

Количество гнезд в бане от двух и более. Диаметр гнезда около 80 мм (по диаметру бомбы).

Для заполнения бани используют воду или иной теплоноситель, обеспечивающий температуру 100 °С.

1.8 Бак высотой не менее 450 мм и диаметром около 350 мм для проверки герметичности бомбы и охлаждения бомбы после окисления бензина.

1.9 Штатив с держателем.

1.10 Щипцы тигельные никелированные.

1.11 Пинцет.

1.12 Термометр ТЛ-2-1-А 3 по ГОСТ 215-73.

1.13 Сосуд стеклянный (рис. 5.3) для испытуемого бензина. В верхней части сосуда сделаны три выемки для свободного доступа кислорода.

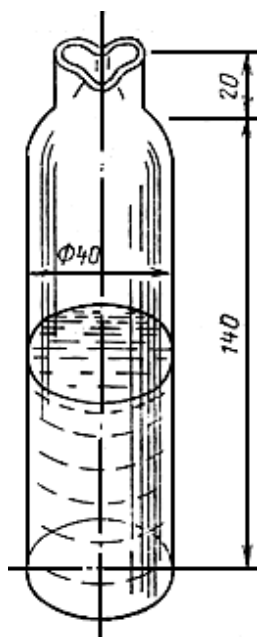


Рис. 5.3. Сосуд стеклянный для испытуемого бензина

- 1.14 Крышка стеклянная.
- 1.15 Воронка В-75-140 ХС, В-100-150 ХС по ГОСТ 25336-82.
- 1.16 Цилиндр 1-100 по ГОСТ 1770-74.
- 1.17 Толуол по ГОСТ 14710-78 или ГОСТ 5789-78.
- 1.18 Глицерин по ГОСТ 6823-77.
- 1.19 Бензин-растворитель для резиновой промышленности по ГОСТ 443-76.
- 1.20 Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867-77.
- 1.21 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
- 1.22 Смесь хромовая: 50 г бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) растворяют в 1 дм³ концентрированной серной кислоты ($P=1,82$ г/см³). Раствор хранят в толстостенных склянках с притертой пробкой.
- 1.23 Ацетон по ГОСТ 2603-79 или по ГОСТ 2768-84.
- 1.24 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026-76.

Порядок выполнения работы

1. Подготовка к испытанию

1.1 Новая бомба или после ремонта, а также после каждых 200-250 окислений должна быть подвергнута гидравлическому испытанию на 2000 кПа (20 кгс/см²).

Детали новой бомбы (корпус, крышка, грибок), манометр и трубка должны быть тщательно промыты смесью толуола с ацетоном или бензином-растворителем и высушены воздухом.

Тщательная промывка всех деталей необходима с целью предотвращения взрыва вследствие взаимодействия кислорода с остатками масла.

1.2 Перед испытанием промывают внутреннюю часть корпуса бомбы 25-40 см³ смеси толуола с ацетоном или бензином-растворителем и сушат струей воздуха.

Крышку бомбы и детали головки тщательно вытирают фильтровальной бумагой.

Стеклянный сосуд и крышку промывают смесью толуола с ацетоном или бензином-растворителем и высушивают в термостате или в струе воздуха.

При наличии смолистых остатков стеклянную посуду погружают в хромовую смесь на 6 ч. После этого сосуд извлекают пинцетом из нержавеющей стали, промывают водой, затем дистиллированной водой и высушивают.

1.3 Пробу испытуемого бензина объемом 120-150 см³ фильтруют через бумажный фильтр.

1.4 В стеклянный сосуд наливают при комнатной температуре 100 см³ испытуемого бензина.

Сосуд с бензином помещают внутрь бомбы и накрывают его стеклянной крышкой.

Бомбу закрывают крышкой и завинчивают. К боковому ответвлению, маркированному "М", присоединяют манометр.

1.5 Подготовленную бомбу, (ответвление, маркированное "К") присоединяют с помощью медной трубки к редуктору кислородного баллона.

1.6 После присоединения бомбы к редуктору открывают верхнее отверстие тройника головки бомбы, медленно (не менее 3 мин) наполняют бомбу кислородом до давления 200 кПа (2 кгс/см²) и верхнее отверстие тройника перекрывают клапаном.

Затем отвинчивают гайку, при помощи которой соединена трубка с бомбой, осторожно открывают верхнее отверстие тройника бомбы и медленно выпускают из нее кислород.

1.7 Продутую бомбу вновь наполняют кислородом до давления 750 кПа (7,5 кгс/см²), перекрывают клапаном верхнее отверстие тройника и отсоединяют бомбу от трубки.

Все операции производят при комнатной температуре.

Примечание. Если при наполнении бомбы кислородом из баллона через редуктор манометр бомбы не показывает давления, а манометр на редукторе указывает на расход кислорода, необходимо прекратить пуск кислорода и проверить исправность манометра.

1.8 Для испытания на герметичность наполненную кислородом бомбу вынимают из подставки и осторожно погружают полностью в бак с водой, температура которой 15-25 °С. Если при этом появляются пузырьки кислорода в воде, бомбу переносят в подставку, устраняют утечку кислорода подтягиванием соединительных элементов или заменой уплотнительной прокладки и повторяют испытания на герметичность. Испытания на герметичность повторяют до достижения полной герметичности, после чего давление в бомбе снижают до 700 кПа (7 кгс/см²). Окончательно установленное давление в бомбе должно быть (700±20) кПа (7±0,2) кгс/см².

1.9 Одновременно с подготовкой бомбы для окисления испытуемого бензина воду в бане нагревают до кипения, причем вода в бане должна полностью закрывать крышку бомбы.

Примечание. Температура кипящей водяной бани должна быть (100±1) °С в зависимости от барометрического давления. При очень низком барометрическом давлении в воду добавляют азотнокислый аммоний или глицерин в таком количестве, чтобы температура кипящей воды была (100±1) °С.

2. Проведение испытания

2.1 Бомбу с испытуемым бензином, находящуюся под давлением кислорода 700 кПа (7 кгс/см²), переносят в водяную баню с температурой (100±1) °С и погружают в воду до верхнего края крышки бомбы.

Момент погружения бомбы в баню фиксируют как начало окисления. В этот момент записывают время и начальное давление в бомбе. Далее до

конца опыта давление в бомбе записывают через каждые 5 мин. Пример записи при проведении испытания приведен в приложении 2.

Примечание. При использовании самопишущего прибора для регистрации давления начало и конец окисления бензина ведется по картограмме.

2.2 С момента погружения бомбы в баню по мере нагревания кислорода и бензина давление в бомбе начинает повышаться. Достигнув определенного максимума, давление держится обычно некоторое время постоянным, а затем начинает снижаться. В отдельных случаях после небольшого (до 20 кПа) ($0,2 \text{ кгс/см}^2$) снижения давление в бомбе некоторое время держится постоянным, а затем вновь начинает непрерывно снижаться.

В первом случае за конец индукционного периода принимают начало непрерывного снижения давления (перегиб кривой давления), во втором случае - второй перегиб кривой.

Нагрев бомбы заканчивают при снижении давления на 60 кПа ($0,6 \text{ кгс/см}^2$) от максимального значения.

2.3 По окончании окисления бомбу сразу же осторожно вынимают из кипящей водяной бани и погружают полностью в бак с водой при температуре 15-25 °С. Вследствие снижения температуры бензина и кислорода давление в бомбе резко снижается.

Бомбу оставляют в воде в течение 15 мин для охлаждения, проверяют за это время ее герметичность. Если наблюдается появление пузырьков кислорода в воде, испытание повторяют сначала.

2.4 После охлаждения бомбу переносят в подставку и выпускают из нее кислород.

Затем крышку бомбы и головку со всеми деталями протирают сухим полотенцем для удаления влаги, после чего отвинчивают крышку бомбы и, не снимая грибок с корпуса, а только приподнимая крышку, обезвоживают

выступающую часть грибка фильтровальной бумагой. После этого крышку с головкой снимают с корпуса бомбы.

2.5 Стеклоанную крышку и сосуд с окисленным бензином извлекают из бомбы тигельными щипцами. Небольшое количество бензина, сконденсировавшегося в корпусе бомбы, переливают в сосуд, а затем в мерный цилиндр для измерения его количества. Если бензина окажется меньше 95 см^3 при 20°C , испытание повторяют.

Проведение расчетов

Индукционный период испытуемого бензина определяют как разность продолжительности окисления и времени нагрева бензина в бомбе. Для определения индукционного периода из полученного времени окисления бензина вычитают 55 мин.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух определений.

Допустимые расхождения параллельных определений

Точность метода

1. Сходимость

Два результата определения, полученные одним исполнителем на одном приборе, следует считать достоверными с 95%-ной доверительной вероятностью, если расхождения между ними не превышают 5% от среднего арифметического результата.

2. Воспроизводимость

Два результата испытания, полученные разными исполнителями в двух разных лабораториях, следует считать достоверными с 95%-ной доверительной вероятностью, если расхождения между ними не превышают 10% от среднего арифметического результата.

Перечень аппаратуры, материалов и реактивов

МЕТОД Б

1. Аппаратура, материалы и реактивы

1.1 Прибор испытательный (рис. 5.4), в комплект которого входят:

1) бомба из нержавеющей стали. Внутренние поверхности бомбы и крышки должны быть отполированы для того, чтобы облегчить очистку и предотвратить коррозию. Бомба должна выдерживать рабочее давление не менее 1240 кПа при температуре 100 °С;

2) прокладки, которые периодически и при разногласиях в оценке качества проверяют. Для этого в порожнюю бомбу устанавливают прокладку и уплотняют крышку прокладкой из того же самого материала. Собранный бомбу наполняют кислородом до избыточного давления 700 кПа и помещают в нагревательную баню с температурой 100 °С. Если давление в бомбе в течение 24 ч падает не больше чем на 14 кПа при температуре бани, которая не должна изменяться больше чем на ± 1 °С, прокладку считают пригодной;

3) трубка загрузочная с запорной головкой 5 из нержавеющей стали, внутри с тонкой полировкой. На загрузочной трубке прикреплена металлическая пластина, служащая затвором для нагревательной бани при наличии в ней бомбы;

4) трубка напорная служит для соединения испытательного прибора с прибором для измерения давления. Она изготовлена из медного сплава или гибкого металлоармированного шланга с резьбовыми присоединениями 2 к испытательному и измерительному приборам. Общий объем всех соединений от испытательного до измерительного прибора, включая загрузочную трубку, не должен превышать 30 см³.

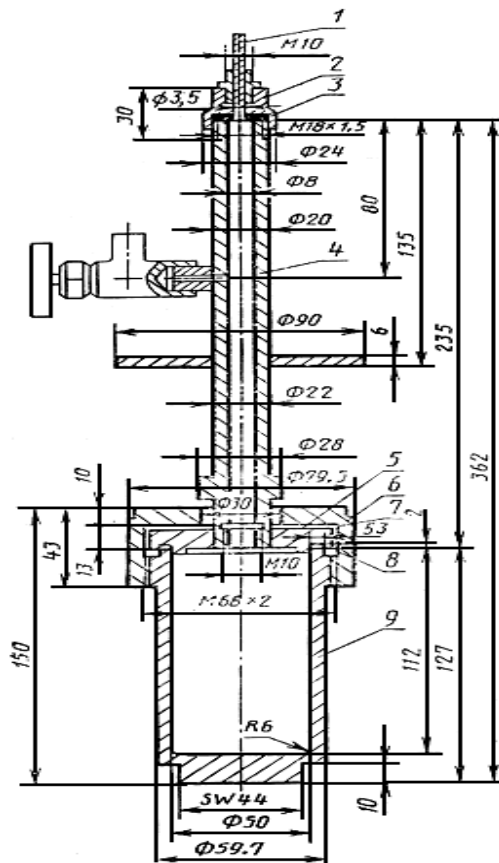


Рис. 5.4. Прибор испытательный

1 - напорная трубка; 2 - накидная гайка; 3 - прокладка; 4 - загрузочная труба; 5 - головка; 6 - крышка; 7 - прокладка из меди; 8 - прокладка из свинца; 9 - корпус бомбы

1.2 Стержень вставной из нержавеющей стали с отполированной поверхностью (рис. 5.5), который снизу ввинчивается в загрузочную трубку.

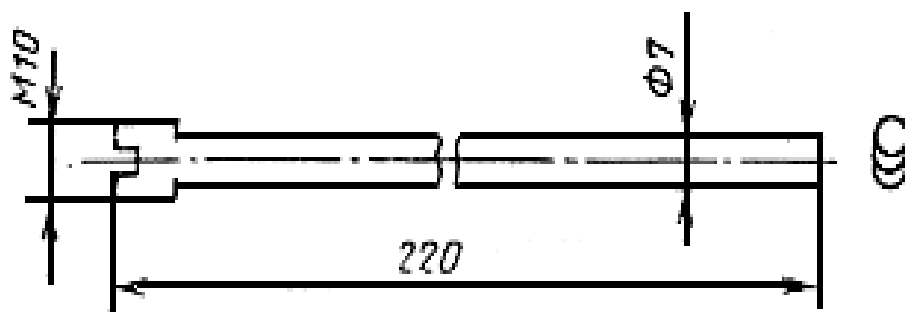


Рис. 5.5. Стержень вставной из нержавеющей стали с отполированной поверхностью

1.3 Подставка из нержавеющей стали (рис. 5.6) для установки бомбы при ее завинчивании и заполнении кислородом.

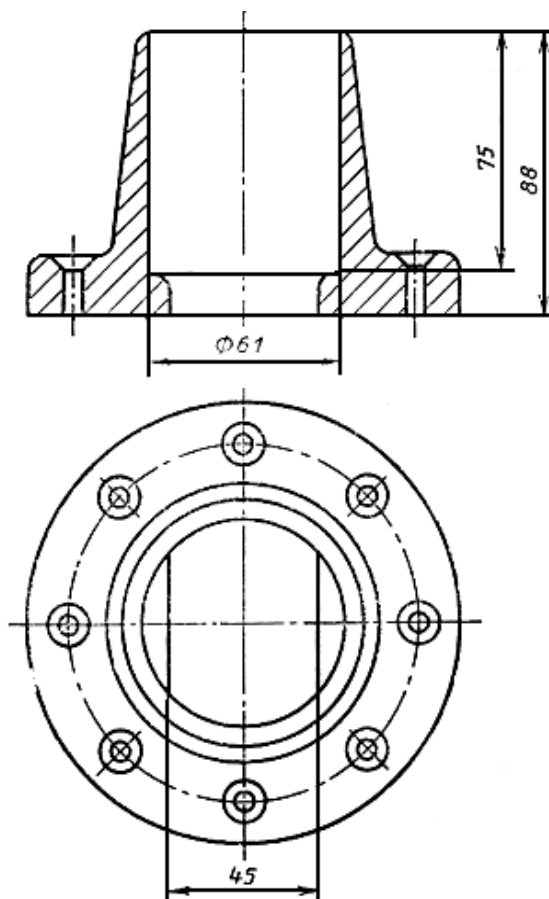


Рис. 5.6. Подставка из нержавеющей стали для установки бомбы при ее завинчивании и заполнении кислородом.

1.4 Прибор показывающий или самопищущий для измерения давления с пределом не менее чем 1400 кПа.

1.5 Баня нагревательная электрическая водяная вместимостью не менее 18 см³ для одной бомбы и дополнительно 8 см³ для каждой следующей. Высоту слоя жидкости в бане следует поддерживать не менее 30 см. В крышке нагревательной бани должны быть отверстия для установки бомб, которые по размеру соответствуют металлической пластинке для перекрытия, прикрепленной на загрузочной трубке. Отверстие для термометра в бане должно быть расположено так, чтобы

отметка шкалы термометра $97\text{ }^{\circ}\text{C}$ находилась над крышкой. Погруженная в баню бомба должна быть на 5 см ниже уровня воды в бане. Крышка для перекрытия отверстий необходима в том случае, если в бане нет бомб.

Допускается применять нагревательный блок вместо водяной бани, если он обеспечивает те же самые температурные условия.

1.6 Термометр для нагревательной бани с диапазоном измерения температур от 95 до $103\text{ }^{\circ}\text{C}$, ценой деления шкалы $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1.7 Сосуд стеклянный с крышкой для пробы (рис. 5.7).

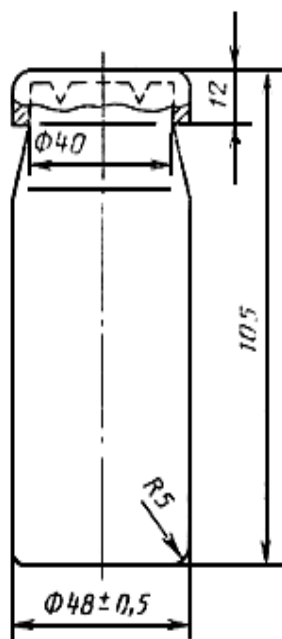


Рис. 5.7. Сосуд стеклянный с крышкой для пробы

1.8 Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание температуры до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1.9 Цилиндр мерный вместимостью 100 см^3 с ценой деления 1 см^3 .

1.10 Смесь толуола ч.д.а. и ацетона ч.д.а. в соотношении 1:1.

1.11 Кислород 98-99%-ный в стальных баллонах под давлением.

1.12 Смесь хромовая: 50 г бихромата калия растворяют в 1 дм^3 серной кислоты ($\rho = 1,84\text{ г/см}^3$). Раствор хранят в толстостенных склянках с притертой пробкой.

1.13 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Порядок выполнения работы

1. Подготовка к испытанию

1.1 Стекланный сосуд промывают смесью растворителей для удаления всех смолистых остатков. Затем сосуд погружают в хромовую смесь, выдерживают не менее 6 ч и вынимают из хромовой смеси пинцетом из нержавеющей стали, промывают его водой, затем дистиллированной водой и высушивают в термостате 1 ч при температуре (140 ± 10) °С.

После обработки хромовой смесью сосуд нельзя трогать руками.

1.2 Перед началом работы из бомбы, в которой проводилось испытание, сливают бензин.

Бомбу и запорную головку вытирают увлажненной растворителем шерстяной или хлопчатобумажной тканью (без синтетического материала). Затем дополнительно чистят сухой и чистой тканью и удаляют оставшиеся остатки смолы и бензина из зазора между загрузочной трубкой и вставным стержнем.

Напорные трубки должны быть совершенно чистыми. Перед испытанием нужно просушить прибор и напорные трубки. Вставной стержень при необходимости вывинчивают с помощью отвертки снизу из загрузочной трубы и очищают от загрязнений.

1.3 Проведение испытания

1.3.1 Испытательный прибор и пробу бензина доводят до температуры (20 ± 5) °С. После этого стекланный сосуд помещают в бомбу, наполняют его испытуемым бензином (50 ± 1) см³ и закрывают крышкой. Затем надевают запорную головку с загрузочной трубкой и вставным стержнем и завинчивают плотно с крышкой. Присоединяют измерительный прибор и кислородный баллон к испытательному прибору и наполняют последний кислородом до давления 700 кПа. После этого газ медленно

выпускают из испытательного прибора для того, чтобы вытеснить присутствующий воздух. Наполнение кислородом повторяют до избыточного давления 700 кПа, обращая внимание на герметичность. Появляющееся вначале быстрое снижение давления до 50 кПа свидетельствует о растворении кислорода в пробе, оно может быть не принято во внимание.

Если снижение давления за 10 мин менее 7 кПа, то прибор герметичен. Отсоединяют кислородный баллон и приступают к испытанию.

1.3.2 Подготовленный прибор осторожно погружают в нагревательную баню, имеющую постоянную температуру (100 ± 2) °С. Момент погружения прибора в баню принимают за начало испытания. Во время испытания температуру бани контролируют постоянно с точностью до 0,1 °С и для расчета индукционного периода вычисляют среднюю температуру испытания.

Давление в приборе непрерывно измеряют при одновременном измерении температуры бани или отсчитывают с интервалом не более 15 мин при применении самопишущего прибора для измерения давления. Если при испытании в течение первых 30 мин наблюдается не герметичность, о чем свидетельствует постоянное снижение давления более 14 кПа за 15 мин, необходимо снова проводить испытание и так до тех пор, пока обработка диаграммы давление-время не даст возможности определить точку перегиба.

Если атмосферное давление ниже 1013 кПа, можно добавить к воде этиленгликоль, чтобы поддержать рабочую температуру в нагревательной бане (100 ± 2) °С.

1.3.3 Прибор вынимают из бани и охлаждают, давление в нем медленно выравнивают в зависимости от условий окружающей среды. Затем прибор отсоединяют от прибора для измерения давления и готовят его к следующему испытанию.

Проведение расчетов

1. За индукционный период при средней температуре испытания (100 ± 2) °С принимают промежуток времени от погружения прибора в кипящую водяную баню до появления точки перегиба.

2. Расчет индукционного периода проводят при 100 °С.

Если средняя температура испытания больше 100 °С, то индукционный период ($IП_{100}$) в минутах при 100 °С вычисляют по формуле

$$IП_{100} = IП_{(100+\Delta t)} \cdot (1 + 0,101 \cdot \Delta t), \quad (7)$$

Если средняя температура испытания ниже 100 °С, то индукционный период ($IП_{100}$) в минутах при 100 °С вычисляют по формуле

$$IП_{100} = \frac{IП_{(100-\Delta t)}}{1 + 0,101 \cdot \Delta t}, \quad (8)$$

где $IП_{(100+\Delta t)}$ - индукционный период при средней температуре испытания свыше 100 °С, мин;

$IП_{(100-\Delta t)}$ - индукционный период при средней температуре испытания ниже 100 °С, мин;

Δt - алгебраическая разность средней температуры испытания и 100 °С, °С.

Полученные значения индукционного периода при 100 °С округляют до целого числа.

Допустимые расхождения параллельных определений

Точность метода

Сходимость

Два результата определения, полученные одним исполнителем на одном приборе, следует считать достоверными с 95%-ной доверительной вероятностью, если расхождения между ними не превышают 5% от среднего арифметического результата.

Воспроизводимость

Два результата испытания, полученные разными исполнителями в двух разных лабораториях, следует считать достоверными с 95%-ной доверительной вероятностью, если расхождения между ними не превышают 10% от среднего арифметического результата.

Таблица 5.1

Термины и пояснения к ним

Термин	Пояснение
Точка перегиба кривой "давление-время"	Момент, при котором после предыдущего снижения давления на 14,0 кПа за 15 мин наблюдается такое же или большее снижение давления в течение следующих 15 мин
Индукционный период	Продолжительность времени пребывания бомбы с бензином в бане при температуре 100 °С до момента перегиба кривой давления в мин

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ МЕТОДОМ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОЙ РЕНГЕНОФЛУОРЕСЦЕТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Лабораторная работа описывает метод определения массовой доли серы от 0,0150% до 5,00% в дизельном топливе, нефти, керосине, нефтяных остатках, основах смазочных масел, гидравлических маслах, реактивных топливах, сырых нефтях, бензине (неэтилированном) и других дистиллятных нефтепродуктах.

Пользуясь этой методикой, можно анализировать серу в других продуктах, таких как топлива М-85 и М-100, содержащих 85% и 100% метанола.

Метод обеспечивает быстрое и точное измерение общей серы в нефти и нефтепродуктах с минимальной подготовкой образца. Время анализа образца обычно 2-4 мин.

Сущность метода состоит в том, что испытуемый образец помещают в пучок лучей, испускаемых источником рентгеновского излучения. Измеряют характеристики энергии возбуждения от рентгеновского излучения и сравнивают полученный сигнал счетчика импульсов с сигналами счетчика, полученными при испытании заранее подготовленных калибровочных образцов.

Для определения серы от 0,0150% до 5,00% требуются две группы калибровочных образцов.

Образцы с массовой долей серы более 5,0% могут быть разбавлены таким образом, чтобы массовая доля серы в разбавленном продукте находилась в диапазоне от 0,0150% до 5,00%.

Примечание - При испытании разбавленных образцов значения показателей прецизионности могут быть выше, чем установленные в разделе 10 для неразбавленных образцов.

Мешающие факторы

При использовании данного метода испытания могут возникнуть два типа помех.

Спектральные помехи (перекрытие спектральных пиков) возникают, если испытуемый образец содержит воду, алкилированный свинец, кремний, фосфор, кальций, калий и галоидные соединения при концентрациях, превышающих 1/10 измеренной концентрации серы или более чем несколько сот миллиграмм на килограмм.

Кроме спектральных помех, существуют помехи, вызванные изменениями концентрации элементов в образце, приводящими к изменению интенсивности каждого элемента.

К таким помехам относится присутствие в испытуемом образце присадок, улучшающих эксплуатационные свойства нефтепродукта, например оксигенаты в бензине.

Оба типа помех компенсируются в современных приборах использованием вмонтированного программного обеспечения.

Рекомендуется время от времени проверять автоматическую коррекцию этих помех, предложенную изготовителем, воспользовавшись инструкцией к прибору.

Для новых составов поправки обязательно должны быть проверены.

Требования безопасности приведены в приложении А.

Величины, установленные в системе СИ, рассматривают как стандартные.

Предпочтительной единицей является массовая доля серы в процентах.

Перечень аппаратуры, материалов и реактивов

1. Энергодисперсионный рентгеновский флуоресцентный анализатор.
Используют любые энергодисперсионные рентгеновские флуоресцентные анализаторы.

Необходимы следующие конструктивные детали:

Источник рентгеновского излучения с энергией выше 2,5 кэВ (килоэлектрон-вольт).

Съемная кювета для образца, оснащенная окнами с заменяемыми прозрачными для рентгеновских лучей органическими полимерными пленками и обеспечивающая высоту загрузки образца не менее 4 мм.

Детектор рентгеновского излучения с чувствительностью 2,3 кэВ и разрешающей способностью, не превышающей 800 эВ.

Подходящим к использованию является газовый пропорциональный счетчик.

Фильтры или другие средства, позволяющие отделить $K\alpha$ -излучение серы от другого рентгеновского излучения с более высокой энергией.

Электронное оборудование для преобразования сигнала и обработки данных, которое включает:

подсчет интенсивности рентгеновского излучения как минимум по двум энергетическим зонам для коррекции по фону;

поправки спектральных наложений;

перевод интенсивности рентгеновского излучения серы в ее процентную концентрацию.

Дисплей или принтер, регистрирующий показания содержания серы в процентах (по массе).

2. Весы аналитические с погрешностью взвешивания не более 0,1 мг.

Реактивы и материалы

1. Чистота реактивов

Используют реактивы квалификации х.ч.

Если нет других указаний, реактивы должны соответствовать спецификациям Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества. Рекомендации, касающиеся реагентов, не вошедших в перечень Американского химического общества, приведены в [2].

Допускается использовать реактивы другой квалификации при усло-

вии, что они не снижают точности определения.

2. Ди-н-бутилсульфид (DBS) высокой степени чистоты, сертифицированный по содержанию серы.

Сертифицированное содержание серы используют при расчете точных концентраций калибровочных стандартных растворов.

Примечание - Важно знать концентрацию серы в ди-н-бутилсульфиде, так как примеси также могут содержать соединения серы.

3. Минеральное масло белое с массовой долей серы менее 2 мг/кг.

4. Пленка, проницаемая для рентгеновских лучей.

Используют любую пленку, которая устойчива к действию испытуемого образца и не содержит серу. Пригодными являются пленки из полиэфира, полипропилена, поликарбоната и полиамида.

Образцы с высоким содержанием ароматики могут растворять полиэфирные и поликарбонатные пленки. В таких случаях взамен этих пленок, из которых изготавливают окошечки кювет под образцы для рентгеновского облучения, могут быть использованы другие материалы, не загрязненные примесями других элементов.

Предпочтительным материалом для изготовления окошечек является полиамидная фольга, так как несмотря на то, что сильнее других материалов поглощает рентгеновское излучение, она намного более стойка к химическому воздействию ароматики и обладает более высокой механической прочностью.

5. Кювета для образца, стойкая к химическому воздействию испытуемого образца и отвечающая геометрическим требованиям спектрометра.

Порядок выполнения работы

Подготовка аппаратуры

Устанавливают аппаратуру в соответствии с инструкциями изготовителей. По возможности прибор должен быть постоянно включен для под-

держания его оптимально стабильной работы.

Кюветы для образцов при повторном использовании очищают и сушат, при этом заменяют рентгеновскую пленку на новую.

Избегают касания внутренней поверхности кюветы, а также пленки кюветы и окошечка прибора. Пленка кюветы должна быть чистой и натянутой, так как морщины на пленке влияют на интенсивность рентгеновского излучения серы.

Повторное калибрование прибора необходимо проводить при замене типа и толщины, а также при применении каждого нового рулона или партии пленки.

Калибрование и стандартизация условий измерения

1. Приготовление стандартных растворов

Готовят первичные стандартные растворы с массовой долей серы 0,1% и 5%, не применяя для их приготовления способ разбавления единого концентрата. Точное содержание серы в каждом стандартном растворе рассчитывают с точностью до четвертого десятичного знака.

В устойчивый узкогорлый сосуд (контейнер) взвешивают заданное количество разбавителя с точностью до 0,1 мг (таблица 6.1). Затем в этот же сосуд точно взвешивают заданное количество ди-н-бутилсульфида. Тщательно его перемешивают при комнатной температуре, применяя магнитную мешалку, покрытую политетрафторэтиленом (ПТФЭ).

Примечание - Разбавитель калибровочного образца должен быть по своей химической природе близок к типу анализируемого образца. В качестве альтернативного разбавителя приемлемо белое минеральное масло.

Таблица 6.1

Состав первичных стандартных растворов

Массовая доля серы, %	Масса белого масла, г	Масса ди-н-бутилсульфида, г
5,0	48,6	14,4
0,1	43,6	0,200

Готовят серию калибровочных стандартных растворов с двумя заданными диапазонами массовых долей серы (таблица 6.2) разбавлением каждого первичного стандартного раствора разбавителем, соответствующим исследуемому образцу.

Таблица 6.2

Калибровочные стандартные растворы

Номер стандартного раствора	Массовая доля серы, %, в диапазоне, %	
	0,0020-0,1	0,1-5,0
1	0,0000	0,00
2	0,0020	0,10
3	0,0050	0,50
4	0,0100	1,00
5	0,0300	2,50
6	0,0600	5,00

Альтернативно могут быть использованы сертифицированные стандарты Национального института стандартов и технологии (NIST), содержащие следы анализируемого элемента и приготовленные по методике, описанной выше, или составленные из анализируемого образца.

Если разбавитель образца, используемый при подготовке стандартных растворов, содержит серу, то значение соответствующей ей концентрации прибавляют к расчетному содержанию серы приготовленных стандартных растворов.

При этом следует проконсультироваться у поставщика реактивов о сертифицированной сере или провести испытание минерального масла по методу испытания [3] или по другому эквивалентному методу с чувствительностью по сере не более 1 ppm.

Массовую долю серы, S , %, рассчитывают по уравнению

$$S = (DBS \times S_{DBS}) + (MO \times S_{MO}) / (DBS + MO), \quad (9)$$

где DBS - фактическая масса ди-н-бутилсульфида, г;

S_{DBS} - массовая доля серы в ди-н-бутилсульфиде, обычно 21,91%;

MO - фактическая масса минерального масла (разбавителя), г;

S_{MO} - массовая доля серы в минеральном масле, %.

Сертифицированные калибровочные стандартные растворы

Эти стандартные растворы включают в себя стандартные эталонные материалы (SRM), приготовленные и сертифицированные Национальным институтом стандартов и технологии (NIST), т.е. SRM 2724 для серы в дизельном топливе. Стандарты должны охватывать диапазоны номинальных концентраций, представленных в таблице 6.2

Калибровочные стандартные растворы для поверки

Несколько дополнительных стандартных растворов, которые не использовались для построения калибровочной кривой, применяют для поверки.

Примечание - Стандартные растворы для поверки можно готовить по 6.1 или использовать сертифицированные стандарты по 6.2.

Образцы контроля качества

Стабильные образцы нефти или нефтепродуктов, типичные для исследуемых образцов, которые регулярно анализируются для подтверждения, что система работает стабильно (см. приложение Б).

Хранение стандартных растворов и образцов контроля качества

До использования все стандартные растворы хранят в стеклянных бутылках (темных или обернутых в светонепроницаемый материал), закрытых стеклянными пробками, винтовыми колпачками с внутренней подложкой из инертного полимера или другими инертными непроницаемыми затворами, в темном прохладном месте.

При появлении в стандартном растворе осадка или изменения концентрации его выбрасывают.

Подготовка к испытанию

Отбор и подготовка проб.

Перед отбором пробы для анализа образец тщательно перемешивают.

Испытуемые образцы с массовой долей серы более 5,0% разбавляют таким образом, чтобы значение массовой доли серы в разбавленном продукте не превышала верхнее значение диапазона, указанного в качестве разбавителя рекомендуется использовать минеральное белое масло.

Измерительную кювету заполняют анализируемым образцом, не допуская наличия воздушных пузырьков. Предпочтительно следует использовать одноразовые измерительные кюветы.

Измерительную кювету закрывают окошечком из полиэфирной или поликарбонатной пленки. Для получения надежных результатов следует натянуть пленку без складок, влияющих на интенсивность пропускаемых рентгеновских лучей.

Следует избегать касания кюветы для образца изнутри, а также части пленки окошечка измерительных кювет или окошечка прибора на пути рентгеновского излучения.

При замене типа или изменении толщины пленки окошечка измерительной кюветы необходимо провести калибровку прибора.

Испытуемые образцы анализируют сразу же после заполнения ими кюветы и исчезновения воздушных пузырьков, вызванных перемешиванием.

Проведение испытания

Заполняют $\frac{3}{4}$ объема кюветы испытуемым образцом, оставляя сверху свободное пространство, предусмотрев вентиляционное отверстие для предотвращения прогибания пленки окошечка кюветы во время испытания летучих образцов.

Примечание - Не допускается проливать образец внутрь анализатора.

Калибровка прибора

Прибор калибруют по соответствующему диапазону, представленному в таблице 2, следуя инструкциям завода-изготовителя.

Обычно процедура калибровки включает установку прибора на запись суммарной интенсивности рентгеновского излучения серы, после чего проводят измерение известных стандартных растворов.

Получают два показания для стандартного раствора, используя рекомендуемое время счета для прибора, согласно таблице 6.3

Таблица 6.3

Время счета для определения содержания серы

Диапазон массовой доли серы,	Время счета, с
0,0000-0,1000	200-300
0,1000-5,0	100

При минимальной задержке повторяют процедуру, используя свежеприготовленные кюветы и свежие порции стандартного раствора.

Когда все стандартные растворы единожды проанализированы, строят оптимальную калибровочную кривую, основанную на подсчетах суммарной серы для каждого стандартного раствора. Сразу же после калибровки определяют концентрацию серы одного или более калибровочных стандартных растворов поверки. Измеренные значения должны находиться в пределах 3% относительно сертифицированных величин.

При возникновении сомнений относительно полученных результатов необходимо провести повторную калибровку. При оценке калибровки следует принимать во внимание расхождение результатов между испытуемыми и стандартными образцами.

Анализ образцов с неизвестным содержанием серы

Заполняют кювету испытуемым образцом.

Вязкие образцы следует подогреть для обеспечения их текучести;

воздушные пузырьки должны отсутствовать в пространстве между окном кюветы и поверхностью образца.

Измеряют каждый образец в соответствии с рекомендуемым в таблице 3 временем счета для определенного диапазона концентрации.

При минимальной задержке повторяют измерение, используя свежеприготовленные кюветы и свежие пробы образца.

Получают среднее из двух значений содержания серы в испытуемом образце.

Если среднее значение выходит за пределы концентрации по калибровке, повторяют измерение дважды, используя диапазон, включающий в себя это среднее значение.

Проведение расчетов

Обработка результатов

Концентрацию серы в образце рассчитывают автоматически по калибровочной кривой.

Результат записывают как общую массовую долю серы, выраженную в процентах, округляя до трех значащих цифр, используя руководство [6] с указанием настоящего метода испытания.

Допустимые расхождения параллельных определений

Сходимость r

Расхождение результатов последовательных испытаний, полученных одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре в постоянных рабочих условиях на идентичных испытуемых материалах в длительном процессе работы при правильном выполнении метода испытания, может превысить следующие значения только в одном случае из двадцати:

$$r = 0,02894(X + 0,1691), \quad (10)$$

где X - массовая доля серы, %.

Воспроизводимость R

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами испытаний, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном испытуемом материале в длительном процессе работы, может превысить следующие значения только в одном случае из двадцати:

$$R = 0,1215(X + 0,05555), \quad (11)$$

где X - массовая доля серы, %.

Отклонение

Межлабораторное исследование включило восемь эталонных материалов NIST. В таблице 6.4 приведены сертифицированные значения и отклонения при определении серы.

Таблица 6.4

Отклонение

Стандарт NIST	Массовая доля серы, %	Отклонение	Значимость
SRM 1616a	0,0146	0,0009	Нет
SRM 2724a	0,0430	0,0008	"
SRM 1617a	0,173	0,0003	"
SRM 1623c	0,381	-0,0119	Да
SRM 1621e	0,948	-0,0198	Нет
SRM 2717	3,02	0,0072	"

7. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНОГО И ГРУППОВОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Несмотря на модернизацию приборов для капиллярной газовой хроматографии сохраняется трудность стандартизации метода испытания такой сложной смеси как нефтя, используемой для производства автомобильного бензина. В результате большого выбора приборов с различными параметрами для анализа прямогонных бензинов зачастую используют неидентичные методы капиллярной газовой хроматографии, при которых малейшие расхождения в полярности колонки или температуре термостата колонки могут изменить степень разделения и порядок элюирования. Чтобы обеспечить постоянный порядок элюирования углеводородов и их разделения, а также воспроизводимое время удерживания, в настоящих методах установлены жесткие требования к колонке, температуре и расходам газов. Для успешного применения настоящего метода испытания важно строгое соблюдение всех данных условий.

Лабораторная работа устанавливает два метода капиллярной газожидкостной хроматографии: метод А - определение индивидуального состава нефти до н-нонана и метод Б - определение индивидуального и группового компонентного состава автомобильных бензинов с содержанием атомов углерода до C_{13+} .

Метод А распространяется на жидкие углеводородные смеси, включая бензин прямой перегонки, продукты риформинга и алкилирования (далее - нефтя), свободные от олефиновых углеводородов (менее 2% олефинов на 1 объем жидкости), и предназначен для определения индивидуального состава углеводородов (до C_9 , включительно), перечисленных в таблице 1, методом капиллярной газовой хроматографии.

Метод предназначен для определения углеводородных компонентов, присутствующих в смеси в концентрации не менее 0,05% по массе. Углеводородные компоненты, элюирующиеся после н-нонана, температура кипения которого 150,8 °С, определяются как одна группа.

Метод Б распространяется на автомобильные бензины и бензины, используемые при компаундировании в качестве компонентов смешения (бензины прямой перегонки, риформинга, алкилирования, гидрокрекинга и гидроочистки, каталитического и термического крекинга), и предназначен для определения индивидуальных углеводородов (до C₁₃ включительно) и групп н-парафиновых, изопарафиновых, ароматических, нафтеновых, олефиновых углеводородов (ПИАНО) и оксигенатов методом высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии в диапазоне от 1,0% до 45,0% по массе.

Метод позволяет проводить определение индивидуального состава углеводородов при концентрации не менее 0,05% по массе. Углеводородные компоненты, элюирующиеся после C₁₃₊, определяются как одна группа.

Применение низкотемпературного термостатирования позволяет осуществлять определение компонентов автомобильных бензинов, включая оксигенаты.

Затраты времени на получение одного результата составляют около двух часов.

Значения, установленные в единицах системы СИ, следует считать стандартными.

Настоящий метод предусматривает применение опасных веществ, операций, оборудования. Пользователь несет ответственность за соблюдение правил техники безопасности и устанавливает обязательные ограничения применения данного метода.

Сущность методов

1. Сущность методов А и Б заключается в хроматографическом разделении бензина на капиллярной колонке с неполярной неподвижной фазой с последующей регистрацией углеводородов пламенно-ионизационным детектором и автоматизированной обработкой полученной информации с помощью программного обеспечения.

Представительный образец бензина вводят в газовый хроматограф, оснащенный капиллярной колонкой, содержащей в качестве твердой фазы метилсилоксан, нанесенный на стенки кварцевой капиллярной колонки.

Под действием газа-носителя - гелия образец проходит через колонку, в которой его компоненты разделяются. Компоненты регистрируются пламенно-ионизационным детектором при их элюировании из колонки. Сигнал детектора обрабатывается системой электронного накопления данных или интегрирующим компьютером.

Каждый получаемый пик идентифицируют путем сравнения его индекса удерживания по таблице 7.1 или визуально путем сравнения со стандартными хроматограммами (рис. 7.1 – 7.3).

Таблица 7.1

Типичные характеристики удерживания компонентов нефти

Соединение	Время удерживания, мин	Исправленное время удерживания, мин	Индекс удерживания Ковача при 35 °С	Линейный индекс удерживания
1	2	3	4	5
Метан	3,57	0,00	100,0	-
Этан	3,65	0,08	200,0	-
Пропан	3,84	0,27	300,0	-
Изобутан	4,14	0,57	367,3	-
н-Бутан	4,39	0,82	400,0	-
2,2-Диметилпропан	4,53	0,96	415,5	-
Изопентан	5,33	1,76	475,0	-
н-Пентан	5,84	2,27	500,0	-
2,2-Диметилбутан	6,81	3,24	536,2	-
Циклопентан	7,83	4,26	564,1	-

Продолжение таблицы 7.1

2,3-Диметилбутан	7,89	4,32	565,5	-
2-Метилпентан	8,06	4,49	569,5	-
3-Метилпентан	8,72	5,15	583,4	-
н-Гексан	9,63	6,06	600,0	-
2,2-Диметилпентан	11,22	7,65	624,2	-
Метилциклопентан	11,39	7,82	626,5	-
2,4-Диметилпентан	11,68	8,11	630,3	-
2,2,3-Триметилбутан	12,09	8,52	635,4	-
Бензол	13,29	9,72	649,1	-
3,3-Диметилпентан	13,84	10,27	654,8	-
Циклогексан	14,19	10,62	658,3	-
2-Метилгексан	15,20	11,63	667,8	-
2,3-Диметилпентан	15,35	11,78	669,1	-
1,1-Диметилциклопентан	15,61	12,04	671,4	-
цис-1,3-Диметилциклопентан	16,88	13,31	681,8	-
транс-1,3-Диметилциклопентан	17,22	13,65	684,4	-
3-Этилпентан	17,44	13,87	686,1	-
транс-1,2-Диметилциклопентан	17,57	14,00	687,0	-
2,2,4-Триметилпентан	17,80	14,23	688,7	-
н-Гептан	19,43	15,86	700,0	-
Метилциклогексан+цис-1,2-Диметилциклопентан	22,53	18,96	718,6 ^A	-
1,1,3-Триметилциклопентан+2,2-Диметилгексан	23,05	19,48	721,4 ^A	-
Этилциклопентан	24,59	21,02	729,3 ^A	-
2,5-Диметилгексан+2,2,3-Триметилпентан	25,12	21,55	731,9 ^A	-
2,4-Диметилгексан	25,47	21,90	733,5 ^A	-
1, транс-2, цис-4-Триметилциклопентан	26,43	22,86	738,0 ^A	-
3,3-Диметилгексан	26,79	23,22	739,6 ^A	-
1, транс-2, цис-3-Триметилциклопентан	28,01	24,44	744,9 ^A	-
2,3,4-Триметилпентан	28,70	25,13	747,8 ^A	-
Толуол+2,3,3-Триметилпентан	29,49	25,92	751,1 ^A	730,2 ^B
1,1,2-Триметилциклопентан	31,21	27,64	-	741,7 ^B
2,3-Диметилгексан	31,49	27,92	-	743,6 ^B
2-Метил-3-Этилпентан	31,69	28,12	-	744,9 ^B
2-Метилгептан	33,06	29,49	-	751,4 ^B
4-Метилпентан+3-	33,34	29,77	-	756,0 ^B

Продолжение таблицы 7.1

Метил-3-этилпентан				
3,4-Диметилгексан	33,49	29,92	-	757,0 ^B
1, цис-2, транс-4-Триметилциклопентан+1, цис-2, цис-4-Триметилциклопентан	33,73	30,16	-	758,6 ^B
цис-1,3-Диметилциклогексан	34,45	30,88	-	763,4 ^B
3-Метилгептан+1, цис-2, транс-3-Триметилциклопентан	34,64	31,07	-	764,7 ^B
3-Этилгексан +транс-1,4-Диметилциклогексан	34,83	31,26	-	766,0 ^B
1,1 -Диметилциклогексан	35,81	32,24	-	772,5 ^B
2,2,5-Триметилгексан+транс-1,3-Этилметилциклопентан	36,75	33,18	-	778,8 ^B
цис-1,3-Этилметилциклопентан	37,14	33,57	-	781,4 ^B
транс-1,2-Этилметилциклопентан	37,39	33,82	-	783,1 ^B
2,2,4-Триметилгексан+1,1-Этилметилциклопентан	37,68	34,11	-	785,1 ^B
транс-1,2-Диметилциклогексан	38,14	34,57	-	788,1 ^B
1, цис-2, цис-3-Триметилциклопентан	39,21	35,64	-	795,3 ^B
транс-1,3-Диметилциклогексан+цис-1,4-Диметилциклогексан	39,54	35,97	-	797,5
н-Октан	39,91	36,34	-	800,0
Изопропилциклопентан+2,4,4-Триметилгексан	40,76	37,19	-	805,7
Неидентифицированные С ₉ -Нафтен	40,88	37,31	-	806,5
Неидентифицированные С ₈ -Нафтен	41,52	37,95	-	810,8
Неидентифицированные С ₉ -Нафтен (Н)	41,88	38,31	-	813,2
цис-1,2-Этилметилциклопентан	42,55	38,98	-	817,7
2,2-Диметилгептан	43,20	39,63	-	822,0
цис-1,2-Диметилциклогексан	43,43	39,86	-	823,6

Продолжение таблицы 7.1

2,2,3-Триметилгексан+9Н	43,76	40,19	-	825,8
2,4-Диметилгептан	43,88	40,31	-	826,6
4,4-Диметилгептан+9Н	44,09	40,52	-	828,0
Этилциклогексан+н- Пропилциклопентан	44,36	40,79	-	829,8
2-Метил-4-Этилгексан	44,74	41,17	-	832,4
2,6-Диметилгептан+9Н	44,95	41,38	-	833,8
1,1,3-Триметилциклогексан	45,21	41,64	-	835,5
Неидентифицированный С9Н	45,56	41,99	-	837,8
2,5-Диметилгептан+9 Парафин (П)	45,92	42,35	-	840,3
3,5-Диметилгептан+3,3- Диметилгептан+Н	46,09	42,52	-	841,4
Неидентифицированный С ₉ - Н	46,31	42,74	-	842,9
Неидентифицированный С ₉ - Н	46,55	42,98	-	844,5
Этилбензол	47,15	43,58	-	848,5
Неидентифицированный С ₉ - Н	47,37	43,80	-	850,0
Неидентифицированный Нафтен+2,3,4- Триметилгексан	47,53	43,96	-	851,0
Неидентифицированный	47,78	44,21	-	852,7
нафтены				
Неидентифицированные нафтен + П	48,13	44,56	-	855,1
м-Ксилол	48,49	44,92	-	857,5
п-Ксилол	48,63	45,06	-	858,4
2,3-Диметилгептан	48,93	45,36	-	860,4
3,4-Диметилгептан ^С +Н	49,10	45,53	-	861,6
3,4-Диметилгептан ^С	49,29	45,72	-	862,8
Неидентифицированный нафтен	49,41	45,84	-	863,6
4-Этилгептан+Н	49,65	46,08	-	865,2
4-Метилотан	50,10	46,53	-	868,3
2-Метилотан	50,26	46,69	-	869,3
Неидентифицированный нафтен	50,41	46,84	-	870,3
Неидентифицированный нафтен	50,73	47,16	-	872,5
3-Этилпентан+Н	50,96	47,39	-	874,0
3-Метилотан	51,15	47,58	-	875,3
Неидентифицированный нафтен о-Ксилол+1,1,2- Триметилциклогексан	51,35	47,78	-	876,6
	51,54	47,97	-	877,9

Продолжение таблицы 7.1

Неидентифицированный нафтен+2,4,6- Триметилгептан	51,74	48,17	-	879,2
Неидентифицированный нафтен	52,12	48,55	-	881,8
Неидентифицированный парафин	52,24	48,67	-	882,6
Неидентифицированные нафтены	52,56	48,99	-	884,7
Неидентифицированный нафтен	52,85	49,28	-	886,7
Неидентифицированные нафтен+парафин	53,06	49,49	-	888,1
Неидентифицированный нафтен	53,26	49,69	-	889,4
Неидентифицированный нафтен	53,46	49,89	-	890,8
Неидентифицированный нафтен	54,02	50,45	-	894,5
Неидентифицированный нафтен	54,40	50,83	-	897,1
н-нонан	54,84	51,27	-	900,0
Неидентифицированный нафтен	54,98	51,41	-	900,9
^A Экстраполировано для н-С ₇ (А1.1.3). ^B Экстраполировано для н-С ₉ (А1.2.3). ^C Стериоизомеризация.				

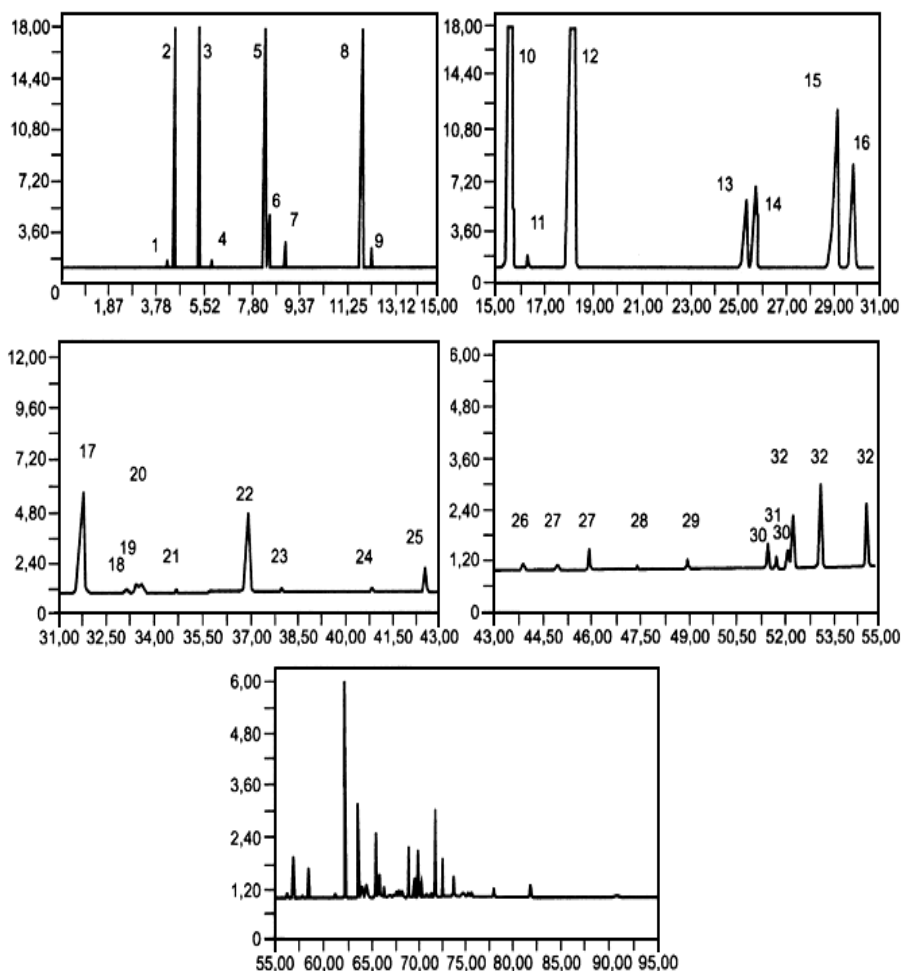


Рис. 7.1. Хроматограмма стандартного образца алкилата

1 - изобутан; 2 - н-бутан; 3 - изопентан; 4 - н-пентан; 5 - 2,3-диметилбутан; 6 - 2-метилпентан; 7 - 3-метилпентан; 8 - 2,3-диметилпентан; 9 - 2,2,3-триметилбутан; 10 - 2,3-диметилпентан; 11 - 3-метилпентан; 12 - 2,2,4-триметилпентан; 13 - 2,5-диметилпентан и 2,2,3-триметилпентан; 14 - 2,4-диметилпентан; 15 - 2,3,4-триметилпентан; 16 - 2,3,3-триметилпентан; 17 - 2,3-метилгексан; 18 - 2-метилгептан; 19 - 4-метилгептан и 3,4-диметилгексан; 20 - 2,4-диметилгексан (и стереоизомеры); 21 - 3-метилгептан; 22 - 2,2,5-триметилпентан; 23 - 2,2,4-триметилпентан; 24 - 2,2,4-триметилпентан; 25 - 2,2,5-триметилпентан; 26 - 2,4-диметилгептан; 27 - 2,5-диметилгептан; 28 - 2,3,4-триметилгексан; 29 - 2,3-диметилгептан; 30 - неидентифицирован; 31 - 2,4,5-триметилгептан; 32 - неидентифицированный триметилгептан

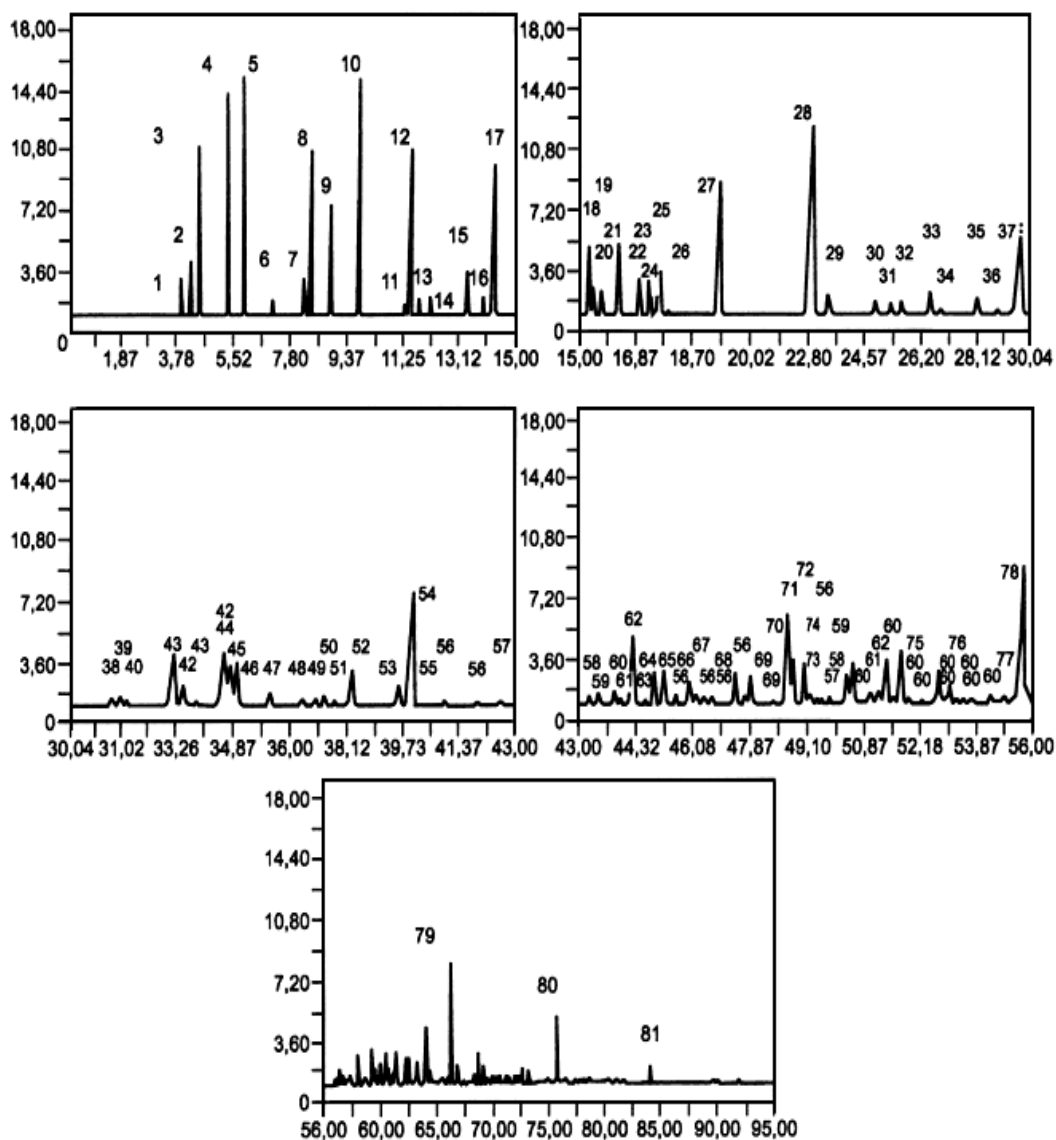


Рис. 7.2. Хроматограмма стандартного образца нефти

1 - пропан; 2 - изобутан; 3 - н-бутан; 4 - изопентан; 5 - н-пентан; 6 - 2,2-диметилбутан; 7 - циклопентан+2,3-диметилбутан; 8 - 2-метилпентан; 9 - 3-метилпентан; 10- н-гексан; 11 - 2,2-диметилпентан; 12- метилциклопентан; 13 - 2,4-диметилпентан; 14 - 2,2,3-триметилбутан; 15 - бензол; 16 - 2,3-диметилпентан; 17-циклопентан; 18 - 2-метилгексан; 19 - 2,3-метилпентан; 20-1,1-диметилциклопентан; 21 - 3-метилгексан; 22 - цис-1,3-диметилциклопентан; 23 - транс-1,3-диметилциклопентан; 24 - 3-этилпентан; 25 - транс-1,2-диметилциклопентан; 26 - 2,2,4-триметилпентан; 27 - н-гептан; 28 - метилциклогексан+цис-1,2-метилциклопентан; 29 - 1,1,3-триметилциклопентан+2,2-диметилпентан; 30 - этилциклопентан; 31 - 2,5-диметилгексан+2,2,3-триметилпентан; 32 - 2,4-диметилгексан; 33 - 1,транс-

2, цис-4-трициклопентан; 34 - 3,3-диметилгексан; 35 - 1, транс-2, цис-3-триметилциклопентан; 36 - 2,3,4-триметилпентан; 37 - толуол+ +2,2,3-триметилпентан; 38 - 1,1,2-триметилциклопентан; 39 - 2,3-диметилгексан; 40 - 2-метил-3-этилпентан; 41 - 2-метилгептан; 42 - 4-метилгептан+2-метил-3-этилпентан; 43 - 3,4-диметилгексан; 44 - цис-1,3-диметилциклогексан; 45 - 3-метил-гептан+1, цис-2, транс-3-триметилциклопентан; 46 - 3-этилпентан+транс-1,4-диметилциклогексан; 47 - 1,1-диметилгексан; 48 - транс-1,3-этилметилциклопентан+2,2,5-триметилгексан; 49 - цис-1,3-этилметилциклопентан; 50 - транс-1,2-этил-метилциклопентан; 51 - 1,1-этилметилциклопентан+2,2,4-триметилгексан; 52 - транс-1,2-диметилциклогексан; 53 - транс-1,2+цис-1,4-диметилциклогексан; 54 - н-октан; 55 - 1-пропилциклопентан+2,4,4-триметилгексан; 56 - C₉-нафтен; 57 - цис-1,2-этилметилциклопентан++2,3,5-триметилгексан; 58 - 2,2-диметилгептан; 59 - цис-1,2-диметилциклогексан; 60 - 2,4-диметилгептан; 61 - 4,4-диметилгептан + нафтены; 62 - этилциклогексан + пропилциклопентан; 63 - 2-метил-4 этилгексан; 64 - 2,3-диметилгептан+ C₉-нафтены; 65 - 1,1,3-триметилциклогексан; 66 - 2,5-диметилгептан; 67 -1,5-диметилгептан+2,3-диметилгептан+нафтены; 68 - этилбензол; 69 - C₉-нафтен+ C₉-парафин; 70 - о-ксилол; 71 - п-ксилол; 72 - 2,3-диметилгептан; 73 - 2,4-диметилгептан+нафтены; 74 - 3,4-диметилгептан; 75 - ксилол+нафтены; 76 - неидентифицированный 3-метилгексан; 77 - нафтены и парафины; 78 - н-нонан; 79 - декан; 80 - ундекан; 81 - додекан

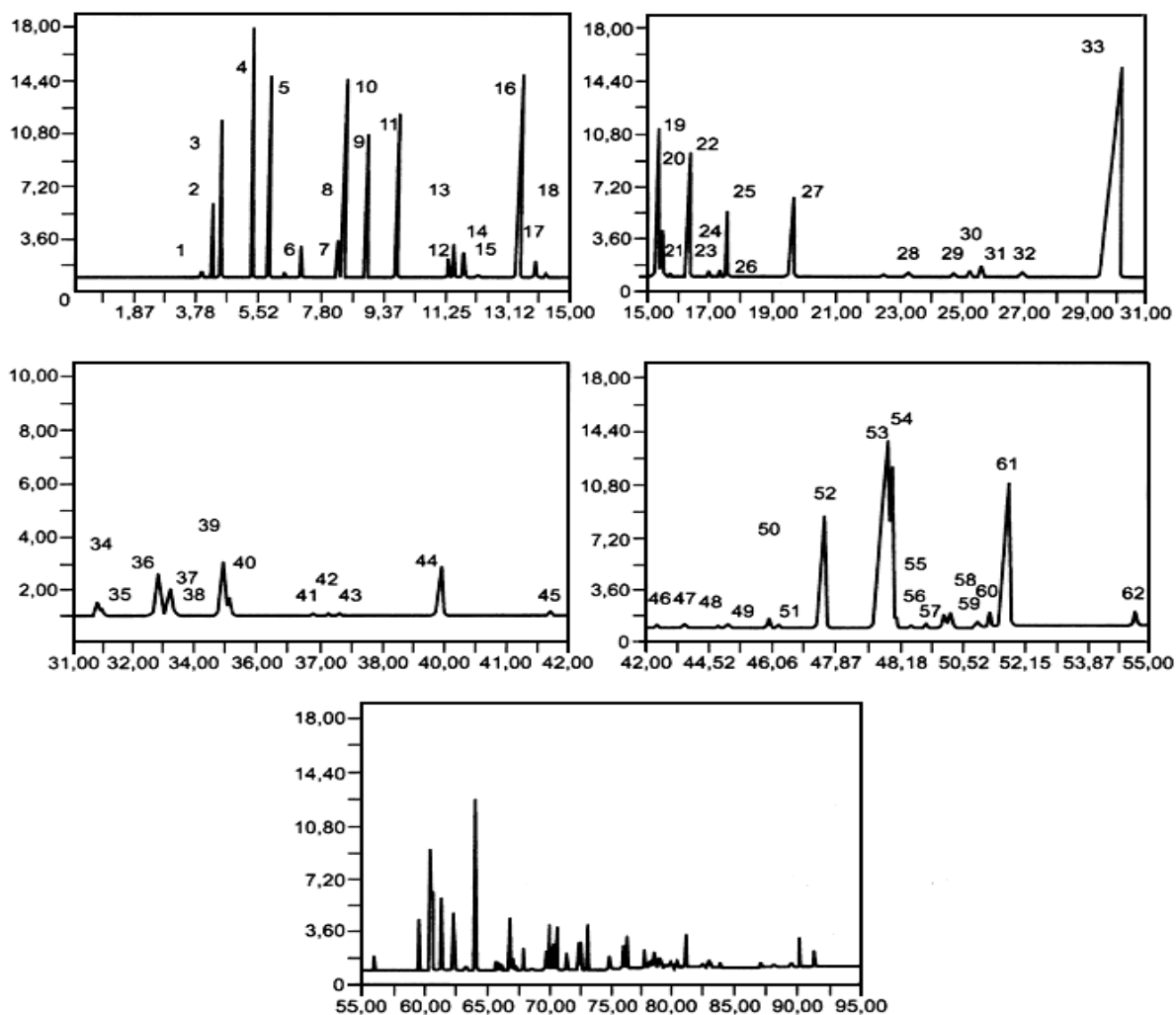


Рис. 7.3. Хроматограмма стандартного образца бензина риформинга

1 - пропан; 2 - изобутан; 3 - н-бутан; 4 - изопентан; 5 - н-пентан; 6 - 2,2-диметилбутан; 7 - циклопентан; 8 - 2,3-диметилбутан; 9 - 2-метилпентан; 10 - 3-метилбутан; 11 - н-гексан; 12 - 2,2-диметилпентан; 13 - метилциклопентан; 14 - 2,4-диметилгексан; 15 - 2,2,3-триметилбутан; 16 - бензол; 17 - 3,3-диметилпентан; 18 - циклогексан; 19 - 2-метилгексан; 20 - 2,3-диметилгексан; 21 - 1,1-диметилциклопентан; 22 - 3-метилгексан; 23 - цис-1,2-диметилциклопентан; 24 - транс-1,2-диметилциклопентан; 25 - 3-этилпентан; 26 - транс-1,2-диметилциклопентан; 27 - н-гептан; 28 - 2,2-диметилпентан; 2,9 - этилциклопентан; 30 - 2,5-диметилгексан+2,2,3-триметилгексан; 31 - 2,4-диметилгексан; 32 - 2,3-диметилгексан; 33 -

толуол; 34 - 2,3-диметилгексан; 35 - 3-метил-2-этилгексан; 36 - 3-метилгептан; 37 - 4-метилгептан+3-метил-3-этилпентан; 38 - 2,4-диметилгексан; 39 - 3-метилгептан; 40 - 3-этилгексан; 41 - транс-1,3-этилметилциклопентан+2,2,5-триметилгексан; 42 - цис-1,3-этилметилциклопентан; 43 - транс-1,2-этилциклопентан; 44 - н-октан; 45 - цис-1,2-этилметилциклопентан+2,3,5-триметилгексан; 46 - 2,2-диметилгептан; 47 - 2,4-диметилгептан; 48 - 2-метил-4-этилпентан; 49 - 2,6-диметилгептан; 50 - 2,6-диметилгептан; 51 - 3,5-диметилгептан+2,3-диметилгептан; 52 - этилбензол; 53 - м-ксилол; 54 - п-ксилол; 55 - 2,3-диметилгептан; 56 - 3,4-диметилгептан; 57 - 4-этилгептан; 58 - 4-метилоктан; 59 - 2-метилоктан; 60 - 2-этилгептан; 61 - 3-метилоктан; 62 - о-ксилол; 63 - н-нонан

Для метода Б идентификацию пиков компонентов (углеводородов и оксигенатов) проводят в соответствии с компьютерным программным обеспечением.

Таблицу 7.1 составляют на основе анализа эталонных соединений в идентичных условиях или газовой хромато-масс-спектрометрии (GC/MS) эталонных образцов в тех же самых условиях, или на основе двух способов одновременно.

1.2 Массовую концентрацию каждого углеводородного компонента определяют по нормализованной площади и коэффициентам чувствительности. Пики, проявляющиеся после н-нонана, суммируют и записывают как C₁₀₊.

Метод А. Определение индивидуального состава нефти до н-нонана методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Помехи

1 Олефиновые углеводороды с температурой кипения ниже 150 °С разделяют и обнаруживают наряду с насыщенными и ароматическими углеводородами.

Другие олефиновые углеводороды не разделяются, что становится причиной ошибочно высоких концентраций для насыщенных или ароматических углеводородов.

2 Спирты, эфиры и другие органические соединения с аналогичной летучестью также могут элюироваться совместно с насыщенными и ароматическими соединениями, что приводит к завышенным значениям концентраций этих компонентов

Перечень аппаратуры, материалов и реактивов

Для проведения испытания используют:

1. Газовый хроматограф, обеспечивающий программирование температуры термостата колонки от 35 °С до 200 °С со скоростью нагревания 1 °С/мин, состоящий из:

- обогреваемого инжектора, сконструированного так, чтобы обеспечивать ввод пробы с разделением потока (например 200:1);

- электронного блока управления расходом газа, необходимого для поддержания точного и воспроизводимого расхода газа в колонке и деления потока;

- водородного пламенно-ионизационного детектора, сконструированного таким образом, чтобы обеспечивать максимальный отклик при работе с капиллярной колонкой (с электроникой и необходимыми регулируемыми устройствами по газу), и соответствующего или превосходящего следующие условия:

рабочая температура, °С	100-300
чувствительность, углерод/г	>0,015
минимальная способность детектирования, г углерода/с	5×10^{-12}
линейность	$>10^7$

2. Система ввода образца

Применяют ручной или автоматический ввод образца шприцем в инжектор. Пригодны устройства, обеспечивающие ввод от 0,2 до 1,0 мкл образца. Следует учесть, что неподходящая конструкция испарителя или плохая методика ввода образца, или то и другое вместе может привести к частичной потере фракций в образце.

Рабочие условия, которые устраняют потери фракций образца, следует определять в соответствии с разделом 10.

3. Электронная система накопления данных

Любой прибор для сбора и накопления результатов анализов должен соответствовать или превосходить следующие минимальные требования:

- емкость - не менее 250 пиков/анализ;
- расчет нормализованной площади пика по фактору отклика;
- идентификация индивидуальных компонентов по времени удерживания;
- способность устранения шума и всплеска (ложные пики);
- способность регистрировать быстрые (<1 с) пики;
- положительная и отрицательная корректировки наклонной базовой (нулевой) линии;
- изменения чувствительности регистрации узких и широких пиков;
- перпендикулярное понижение и тангенсное снятие верхнего слоя, при необходимости.

4. Капиллярная колонка

В настоящем методе испытания используют капиллярную колонку (длина - 50 м, внутренний диаметр - 0,21 мм) из кварцевого стекла с

привитой метилсиликоновой фазой, толщина пленки которой df составляет 0,5 мкм. Возможно применение других колонок с указанными номинальными размерами. Но все колонки должны удовлетворять критериям, указанным в разделе 10, по эффективности, разрешающей способности и полярности.

5. Реактивы и материалы

5.1 Гелий, газ-носитель, чистотой 99,99%.

Предупреждение - Сжатый газ под высоким давлением.

5.2. Водород, горючий газ, чистотой 99,99%.

Предупреждение - Чрезвычайно воспламеняющийся газ под давлением.

5.3 Газ гелий или азот чистотой 99,99%.

Предупреждение - Сжатый газ под высоким давлением.

5.4 н-Гептан, 99+мол%.

Предупреждение - Легковоспламеняющийся. Вреден для дыхания.

5.5 Метан.

Предупреждение - Чрезвычайно легковоспламеняющийся газ.

5.6 Метилгептан, 99+мол%.

Предупреждение - Пары вредны для здоровья.

5.7 Метилгептан, 99+мол%.

Предупреждение - Пары вредны для здоровья.

5.8 Метилпентан, 99+мол%.

Предупреждение - Пары вредны для здоровья.

5.9 н-Октан, 99+мол%.

Предупреждение - Пары вредны для здоровья.

5.10 Толуол, 99+мол%.

Предупреждение - Легковоспламеняющийся.

5.11 2,3,3-Триметилпентан, 99+мол%.

Предупреждение - Пары вредны для здоровья.
Легковоспламеняющийся.

5.12 Калибровочная смесь для оценки разделительной способности колонки

Синтетическая смесь чистых жидких углеводородов приблизительно следующего состава: 0,5% толуола; 1% гептана; 1% 2,3,3-триметилпентана; 1% 2-метилгептана; 1% 4-метилгептана; 1% н-октана в 2-метилгептане, используемом в качестве растворителя.

5.13 Стандартный образец алкилата - товарный продукт алкилирования нефтеперерабатывающего завода, используемый для получения хроматограмм, представленных на рисунке 7.1.

Предупреждение - Пары вредны для здоровья.

5.14 Стандартный образец нефти - продукт, полученный с нефтеперерабатывающего завода и используемый для получения хроматограмм, представленных на рисунке 7.2.

Предупреждение - Пары вредны для здоровья.

5.15 Стандартный образец бензина риформинга, полученный с нефтеперерабатывающего завода и используемый для получения хроматограммы, представленной на рисунке 7.3.

6. Отбор проб

6.1 Углеводородные жидкости (включая нефть) с давлением паров по Рейду 110 кПа (16 psi) или менее можно отбирать в цилиндр с плавающим поршнем или в открытый контейнер.

6.1.1 Отбор проб в цилиндр

Перенос представительного образца углеводородной жидкости из источника отбора в цилиндр с плавающим поршнем или в открытый контейнер следует проводить по [54]. Чтобы добиться давления на 350 кПа (45 psi) выше давления паров образца, в балластную часть цилиндра с плавающим поршнем добавляют инертный газ.

6.1.2 Отбор проб в открытую емкость

Инструкции по ручному отбору проб из хранилища в открытую емкость - по [55]. После отбора образца контейнер закупоривают.

6.2 Образец предохраняют от потерь, охлаждая его приблизительно до 4 °С и поддерживая эту температуру непосредственно до проведения анализа.

6.3 Переносят аликвоту охлажденного образца в предварительно охлажденную виалу с прокладкой и герметизируют ее.

Образец для испытания отбирают шприцем непосредственно из герметично закрытой виалы, используя ручной или автоматический ввод пробы.

Для метода Б отбор проб следует проводить в соответствии с ГОСТ 2517.

7. Подготовка аппаратуры

7.1 Колонку и условия ее работы устанавливают в соответствии с инструкциями изготовителя или поставщика. Затем выходное отверстие колонки соединяют с входным отверстием пламенно-ионизационного детектора и проверяют систему на герметичность. При обнаружении утечки перед проведением испытания фитинги подтягивают или заменяют.

7.2 Температурные датчики термостата газохроматографической колонки калибруют с помощью независимого электронного устройства для измерения температуры, такого как термопара или платинового термометра сопротивления.

7.2.1 Независимый датчик, фиксирующий температуру, помещают в термостат в непосредственной близости от колонки. Датчик не должен касаться стенок термостата.

7.2.2 Устанавливают температуру термостата 35 °С и выдерживают в течение не менее 15 мин, затем отмечают показание датчика.

7.2.3 Если показание независимого датчика температуры отличается от 35 °С более, чем на 0,5 °С, то следуют инструкциям изготовителя, чтобы температура термостата газового хроматографа точно соответствовала требуемой.

Примечание - Расхождения всего в 1 °С могут заметно изменять разрешение двух близко расположенных пиков (различных типов углеводорода), что влияет на интегрирование и расчет количества, а расхождение в 2 °С - 3 °С может привести к тому, что те же самые пики не будут разделены или даже будет изменен порядок их элюирования.

7.3 Регулируют рабочие параметры газового хроматографа в соответствии с таблицей 7.2 Включают зажигание пламени детектора и дают системе достичь равновесия.

Таблица 7.2

Рабочие условия для хроматографа

Показатель	Значение
Программа температуры колонки	
Начальная температура, °С	35±0,5
Время установления равновесия до ввода, мин	5
Начальное время удерживания, мин	30
Скорость программы, °С/мин	2
Конечная температура, °С	200
Конечное время удерживания, мин	10
Инжектор	
Температура, °С	200
Сброс	200:1
Размер образца, мкл	0,2-1,0
Детектор	
Тип	Ионизация пламенем
Температура, °С	250
Водород	~30 см ³ /мин
Воздух	~250 см ³ /мин
Газ для поддува (азот)	~30 см ³ /мин
Газ-носитель	
Тип газа-носителя	Гелий
Средняя линейная скорость при 35 °С, см/с	~23(8.4)

7.4 Устанавливают такой расход газа-носителя, чтобы время удерживания толуола при 35 °С составляло (29,6±0,2) мин.

7.4.1 На практике сначала легче установить приблизительно правильный расход, используя ввод газообразного метана. Чтобы сделать это, регулируют расход газа-носителя (или давление на входе в колонку) до

тех пор, пока время удерживания метана на колонке длиной 50 м не будет равно 3,6 мин.

7.4.2 Проводят окончательную регулировку расхода так, чтобы толуол удерживался в течение указанных $(29,6 \pm 0,2)$ мин. Поскольку это требование является определяющим для достижения воспроизводимости времени удерживания между разными лабораториями, необходимо следить за тем, чтобы толуол не перегружал колонку и не вызывал размытых пиков со сдвигом положения вершины пика.

Введение 1%-ного раствора толуола устраняет подобные явления.

8 Оценка разделительной способности колонки

8.1 Чтобы в колонке происходило требуемое разделение, она должна отвечать определенным требованиям по эффективности, разрешающей способности и полярности. Старые колонки периодически проверяют во избежание их поломки. Колонка, не отвечающая необходимым требованиям, является непригодной. Требования, предъявляемые к новым колонкам, определяют по 9.2.

8.2 Устанавливают работу термостата в изотермическом режиме. В изотермических условиях при $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ вводят около 25 мкл метана и регистрируют время удерживания. Также при $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ анализируют смесь для оценки колонки, указанную в 6.12. Регистрируют время удерживания и ширину пиков на половине высоты каждого из компонентов.

8.2.1 Рассчитывают эффективность колонки по количеству теоретических тарелок n , которое должно быть более 225000

$$n = 5,545(t_R / W_h)^2, \quad (13)$$

где n - количество теоретических тарелок;

t_R - время удерживания *n*-октана, мин;

W_h - ширина пика *n*-октана на половине высоты (в тех же единицах, что и время удерживания).

8.2.2 Рассчитывают разрешение R между 2-метилгептаном и 4-метилгептаном. R должно быть не менее 1,35

$$R = \frac{2(t_{R(A)} - t_{R(B)})}{1,699(W_{h(A)} + W_{h(B)})}, \quad (14)$$

где $t_{R(A)}$ - время удерживания 4-метилгептана, мин;

$t_{R(B)}$ - время удерживания 2-метилгептана, мин;

$W_{h(A)}$ - ширина пика на половине высоты 4-метилгептана, мин;

$W_{h(B)}$ - ширина пика на половине высоты 2-метилгептана, мин.

8.2.3 Определяют относительную полярность колонки, используя расхождение в индексах удерживания Ковача (приложение А, формула А.1) толуола и 2,3,3-триметилпентана.

Относительная полярность колонки $L_{(2,3,3\text{ТМП})} - L_{(\text{толуол})}$ должна составлять $0,4 \pm 0,4$ при 35°C .

Примечание - Настоящее требование является определяющим. Кажущиеся незначительными расхождения в полярности значительно влияют на относительный порядок выхода компонентов, таким образом затрудняя идентификацию пиков.

8.2.3.1 Индекс удерживания Ковача определяют по уравнению

$$I_A = 700 + 100 \left[\frac{\log t'_{R(A)} - \log t'_{R(C_7)}}{\log t'_{R(C_8)} - \log t'_{R(C_7)}} \right], \quad (15)$$

где L_A - индекс удерживания компонента, выходящего между н- C_7 и н- C_8 ;

$t'_{R(A)}$ - исправленное время удерживания компонента, мин;

$t'_{R(C_7)}$ - исправленное время удерживания н-гептана, мин;

$t'_{R(C_8)}$ - исправленное время удерживания н-октана, мин.

8.2.3.2 Исправленное время удерживания пика определяют вычитанием времени удерживания несорбирующегося вещества (метана) из времени удерживания пика.

8.2.3.3 Если нет разделения 2,3,3-триметилпентана и толуола, проводят анализ отдельных смесей, каждая из которых содержит только одно из этих соединений вместе с н- C_7 и н- C_8 в растворителе 2-метилпентан.

9. Линейность системы деления потока

9.1 Выбор значений деления потока зависит от характеристик линейности разделения конкретного инжектора и емкости колонки. Перегрузка колонки может явиться причиной потери разрешения для некоторых компонентов и, поскольку перегруженные пики искажаются, то и расхождения во времени удерживания изменяются. Это может привести к ошибочной идентификации компонентов. При оценке колонки и исследовании линейности разделения обращают внимание на любой искаженный пик, что может указывать на перегрузку. Отмечают количество компонента и при возможности избегают условий, ведущих к проблемам во время проведения анализов.

9.2 Линейность разделения потока должна быть установлена так, чтобы определить правильные количественные параметры и пределы. Используют стандартную смесь с известными весовыми процентами от 10 до 20 чистых (99+мол%) углеводородов, выкипающих в пределах анализируемого продукта. Чтобы предотвратить потери из-за летучести, не используют соединения легче н-гексана.

9.3 Вводят и анализируют эту стандартную смесь в условиях, приведенных в таблице 7.2. Разделение потока можно определить, непосредственно измеряя расход, или с помощью расчета, приведенного в А.2 (приложение А). Пока компоненты выходят в виде дискретных пиков, можно использовать более быстрое программирование температуры.

Температура инъекции 200 °С:	Разделение 100:1	Образец: 0,2; 0,5; 1,0 мкл.
	Разделение 200:1	Образец : 0,2; 0,5; 1,0 мкл.
Температура инъекции 250 °С:	Разделение 100:1	Образец: 0,2; 0,5; 1,0 мкл.
	Разделение 200:1	Образец : 0,2; 0,5; 1,0 мкл.

9.4 Рассчитывают концентрацию каждого соединения, присутствующего в смеси, методом нормализации площадей с использованием фактора отклика. Используют фактор отклика, равный 1,00, для всех соединений, за исключением бензола (0,90) и толуола (0,95). Определяют относительную погрешность ОП, %, рассчитанных концентраций от известных введенных концентраций

$$\text{ОП} = \frac{100(\text{РК} - \text{ВК})}{\text{ИК}}, \quad (16)$$

где РК - рассчитанная концентрация, % масс;

ВК - введенная концентрация, % масс;

ИК - известная концентрация, % масс.

9.5 Из 10.3 используют только те оптимальные условия, которые дают в результате относительную погрешность 3% или менее.

Порядок выполнения работы

Проведение испытания

1. Устанавливают параметры настройки прибора в пределах, указанных в таблице 2. При необходимости изменяют значение деления потока образца или температуру инжектора, или их комбинацию, чтобы обеспечить линейность деления потока, как определено в разделе 9.

2. Проверяют, чтобы изотермическое время удерживания толуола (при 35 °С), согласно 8.4, составляло (29,6±0,2) мин.

3. Для точного представления данных устанавливают самописец или интегратор, или оба прибора. Устанавливают чувствительность прибора так, чтобы любой компонент был обнаружен при содержании не менее 0,05% масс, затем интегрируют и записывают результат.

4. В инжектор вводят от 0,2 до 1,0 мкл образца и начинают анализ. Объем образца должен согласовываться с диапазоном линейности делителя

потока, как определено в разделе 10. Получают запись хроматограммы и отчет.

Примечание - образцы нефти могут содержать значительное количество высоко летучих компонентов. Поэтому перед анализом пробу и шприц (раздел 6) следует охладить в их исходных емкостях до 4 °C (30 °F).

Проведение расчетов

Обработка результатов

1. Идентифицируют каждый пик, визуальнo сравнивая с его с тем же самым пиком на соответствующей стандартной хроматограмме (рисунки 7.1, 7.2 или 7.3). Принимают во внимание разницу в относительных размерах пика для различных образцов.

Пики углеводородных компонентов, элюирующиеся после н-нонана, индивидуально не идентифицируются.

Примечание - чтобы помочь аналитику качественно выполнить этот метод испытания и идентифицировать пики на хроматограммах, имеются качественные стандартные образцы алкилирования, риформинга и нефти, которые использовались для получения хроматограмм (рисунки 7.1, 7.2 или 7.3). Можно проанализировать каждый образец и сравнить его хроматограмму непосредственно с полученной хроматограммой стандартного образца, что помогает идентификации пиков.

2. Каждый пик можно также идентифицировать, сравнивая его индекс удерживания с индексом удерживания различных соединений, приведенных в таблице 7.1.

Уравнение для расчета индексов удерживания приведено в приложении А. Индексы удерживания для соединений, элюирующихся в течение начальной изотермической стадии анализа, можно рассчитать по уравнению Ковача. Индексы удерживания для всех других компонентов рассчитывают по уравнению для линейных индексов. В связи с

незначительными различиями колонок, температуры и расходов газов, могут возникнуть отклонения значений индекса удерживания от значений в таблице. Как отмечено в 9.1, время удерживания и, следовательно, индексы удерживания также изменяются в результате перегрузки колонки.

3. Если для автоматической идентификации пиков используют компьютерный интегратор, проверяют отчет, чтобы гарантировать, что пики идентифицированы правильно.

Примечание - Во избежание серьезных ошибок очень важна тщательная проверка идентификации пиков.

4. Суммируют площади всех пиков углеводородных компонентов, элюирующихся после н-нонана. Эту группу обрабатывают как единый углеводородный компонент C_{10+} .

5. Рассчитывают концентрацию C_i , % масс, каждого компонента (включая C_{10+}) по следующему уравнению

$$C_i = \left[\frac{A_i B_i}{\sum (A_i B_i)} \right] 100, \quad (17)$$

где A_i - площадь пика i -го компонента, единицы площади;

B_i - относительный массовый коэффициент чувствительности i -го компонента. Используют коэффициент чувствительности, равный 1,00, для всех компонентов, кроме бензола (0,90) и толуола (0,95).

Примечание - Относительные массовые факторы отклика, определенные с помощью количественных стандартных образцов, могут служить заменой общепринятых факторов отклика при расчетах в 11.5. Однако воспроизводимость метода испытания (таблица 7.3) основана на данных, рассчитанных с использованием определенных факторов отклика. Расхождения в межлабораторных результатах, полученных на одном и том же образце, могут превышать опубликованные значения воспроизводимости как результат использования экспериментально определенных факторов отклика.

Повторяемость (сходимость) и воспроизводимость выбранных
компонентов нефти

Наименование компонента	Повторяемость (сходимость)	Воспроизводимость
1	2	3
Изобутан	0,071(x) ^{0,85}	0,13(x) ^{0,85}
н-Бутан	0,091(x) ^{0,85}	0,17(x) ^{0,85}
Изопентан	0,072(x) ^{0,67}	0,17(x) ^{0,67}
н-Пентан	0,051(x) ^{0,67}	0,14(x) ^{0,67}
Циклопентан	0,026(x) ^{0,50}	0,087(x) ^{0,50}
2,3-Диметилбутан ^A	0,0027(x) ^{0,67}	0,12(x) ^{0,67}
3-Метилпентан	0,015(x)	0,034(x)
Метилциклопентан	0,016(x)	0,038(x)
Бензол	0,037(x) ^{0,67}	0,092(x) ^{0,67}
2,3-Диметилпентан ^A	0,014(x)	0,051(x)
3-Этилпентан ^A	0,019(x)	0,094(x)
н-Гептан	0,012(x) ^{0,50}	0,030(x) ^{0,50}
транс-1,2- Диметилциклопентан ^A	0,016(x)	0,053(x)
Метил циклогексан	0,065(x) ^{0,50}	0,16(x) ^{0,50}
Толуол	0,015(x)	0,031(x)
2,5-Диметилгептан	0,012(x)	0,030(x)
2-Метилгептан	0,037(x) ^{0,50}	0,094(x) ^{0,50}
н-Октан	0,010(x)	0,070(x)
транс-1,2- Диметилциклогексан	0,010(x)	0,024(x)
1,1-Диметилциклогексан	0,0095%	0,023%
п-Ксилол ^A	0,018(x)	0,15(x)
1	2	3
2,2-Диметилгептан	0,0050%	0,0099%
4-Метилоктан ^A	0,029(x) ^{0,50}	0,073(x) ^{0,50}
н-Нонан ^A	0,017(x)	0,050(x)

^A Компонент, который разрешается (разделяется) не полностью;
(x) относится к компоненту, концентрация которого выражена в % масс.

Отчет

1. Записывают массовую концентрацию и идентификацию каждого компонента до н-нонана включительно с точностью 0,01% масс.
2. Записывают массовую концентрацию C₁₀₊ с точностью 0,01% масс.
3. Записывают массовую концентрацию всех идентифицированных компонентов до н-нонана.

Прецизионность и смещение (отклонение)

1. Прецизионность

Прецизионность любого отдельного измерения, полученного при использовании настоящего метода испытания, зависит от нескольких факторов, включая летучесть компонента, его концентрацию и способность данного компонента отделяться от других компонентов, находящихся рядом. Так как практически невозможно определить прецизионность измерения каждого компонента (или группы компонентов), разделенных с помощью настоящего метода, в таблице 3 представлены значения повторяемости и воспроизводимости для выделенных представительных компонентов.

Допустимые расхождения параллельных определений

1.1 Повторяемость (сходимость)

Расхождение между последовательными результатами определений, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянно действующих условиях на идентичном исследуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытания, может превышать значения повторяемости, приведенные в таблице 3, только в одном случае из двадцати.

1.2 Воспроизводимость

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами испытания, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном исследуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытания, может превышать значения, приведенные в таблице 3, только в одном случае из двадцати.

2. Смещение (отклонение)

Смещение (отклонение) в измерениях по данному методу испытания определить невозможно, так как для определения смещения (отклонения) нет подходящего стандартного образца.

Перечень аппаратуры, материалов и реактивов

Метод Б. Определение индивидуального и группового до компонентного состава автомобильных бензинов с содержанием атомов углеводорода C₁₃₊.

Аппаратура, реактивы и материалы

1. Аппаратура

1.1 Хроматограф

При выполнении измерений применяют любые аналитические газовые хроматографы с пламенно-ионизационным детектором, блоком программирования температуры термостата колонок, а также электронные средства поддержания скорости или давления потока газа-носителя, водорода и воздуха, обеспечивающие стабильность получения характеристик удерживания анализируемых компонентов.

Краткая характеристика инжектора, детектора, блока управления расходом газа и системы ввода образца приведена раздел «Перечень аппаратуры, материалов и реактивов» (метод А) в п. 1, 2

1.2 Колонка

В настоящем методе используют кварцевую капиллярную колонку длиной 100 м, внутренним диаметром 0,25 мм, покрытую пленкой привитого на ее поверхности метилсиликонового эластомера или диметилсилоксана толщиной 0,5 мкм (например колонки таких марок как Супелко DH100; Вариан СП-Сил ПОНА СБ; Перкин Элмер-Элит-Пона; Аджилент HP-1TP-1). Более подробная характеристика приведена в

паспорте колонки. Возможно применение идентичных по эффективности колонок.

1.3 Программное обеспечение для обработки хроматографических данных

Используются системы Хром Кард-Пиона, "ХроматекДНА", Аджилент ДНА, Галакси ДНА, Перкин-Элмер-ДНАХ, НетХром, Хромос. Предусматривается как полностью автоматизированная обработка хроматограмм, так и ручная. При ручной обработке хроматограмм время анализа увеличивается примерно в четыре раза за счет более длительной процедуры идентификации пиков на хроматограмме. В раздел «Перечень аппаратуры, материалов и реактивов» (метод А) в п. 3. приведены минимальные требования к системам обработки данных.

1.4 Микрошприц вместимостью 1 мм³ (1 мкл).

2. Реактивы и материалы

При работе с опасными и вредными веществами необходимо соблюдать правила, установленные ГОСТ 12.0.004.

2.1 Газы-носители в соответствии с 5.2 и 5.3.

2.2 Сжатый воздух, не содержащий воды и углеводородов.

2.3 н-Пентан, х.ч., с содержанием основного вещества не менее 99,6% по массе.

2.4 н-Гексан, х.ч., с содержанием основного вещества не менее 99,6% по массе.

2.5 Бензол; х.ч., с содержанием основного вещества не менее 99,6% по массе.

2.6 Циклогексан, х.ч., с содержанием основного вещества не менее 99,6% по массе.

2.7 Смесь нормальных парафиновых углеводородов C₅- C₁₂.

2.8 Стандартный образец - бензин прямогонный*.

3. Отбор проб

Отбор проб проводят в соответствии с разделом 7. Пробу бензина хранят в холодильнике.

4. Подготовка к проведению измерений

4.1 При проведении измерений должны поддерживаться следующие условия:

температура окружающего воздуха, °С	10-30
относительная влажность воздуха, % отн.	30-80
атмосферное давление, кПа	84-107
напряжение переменного тока, В	180-242
частота переменного тока, Гц	49-51

4.2. Подготовка хроматографа

Включение хроматографа, проверка его на герметичность, управление измерительными блоками и компьютером осуществляется согласно инструкции по эксплуатации прибора.

4.3. Подготовка хроматографической колонки

Кварцевую капиллярную колонку присоединяют к испарителю и термостатируют в потоке газа-носителя при температуре от 35 °С до 250 °С при программировании температуры со скоростью 2 °С/мин. Выдерживают при максимальной температуре 2 ч. Затем термостат охлаждают, соединяют колонку с детектором и проверяют герметичность газовой системы. Процесс кондиционирования указан в паспорте колонки.

4.4. Хроматограф выводят на режим, указанный в таблице 7.4

Таблица 7.4

Режим работы хроматографов

Показатель	Значение
1	2
Инжектор	
Температура, °С	25
Деление потока	От 175:1 до 275:
Лайнер (вкладыш)	Деактивированное стекло
Объем пробы, мкл	0,2-1,0
Детектор	
Температура, °С	250-300
Скорость потока газов:	
водород, см/мин	30-40
воздух, см/мин	300-400
Термостат колонки	
Начальная температура термостата колонок, °С	35
Время первой изотермы, мин	13
Скорость программирования термостата колонок, °С/мин	10
Температура второй изотермы, °С	45
Время второй изотермы, мин	15
Скорость программирования термостата колонок, °С/мин	1
Температура третьей изотермы, °С	60
Время третьей изотермы, мин	15
Скорость программирования термостата колонок, °С/мин	2
Температура конечной изотермы, °С	200
Время конечной изотермы, мин	От 20 и выше
Давление на входе в колонку, кПа	300-350
Колонка	
Длина, м	100
Внутренний диаметр, мм	0,25
Толщина пленки, мкм	0,5
Жидкая фаза	100%-ный полиметилсилоксан или диметилполисилоксан
Объемная скорость потока, см/мин	2,5-2,9
Частота сбора информации в секунду	10-20
Общее время анализа, мин	120-150

Анализ автомобильных бензинов, содержащих оксигенаты, проводят в том же режиме работы хроматографа, который приведен в таблице 7.4, за

исключением условий термостатирования. Режим низкотемпературного термостатирования хроматографической колонки, позволяющий отдельно определять присутствующие в автомобильных бензинах оксигенаты, приведен в таблице 7.5

Таблица 7.5

Режим термостатирования хроматографической колонки при анализе автомобильных бензинов, содержащих оксигенаты

Показатель	Значение
1	2
Начальная температура термостатирования колонок, °С	0
Время изотермы, мин	15
Первая скорость программирования температуры, °С/мин	1
Время первой ступени программирования, мин	50
Вторая скорость программирования температуры, °С/мин	2
Время второй ступени программирования, мин	40
Третья скорость программирования температуры, °С/мин	4
Время третьей ступени программирования, мин	35
Конечная температура анализа, °С	270
Давление на входе в колонку, КПа	300-350

Режим работы одинаков для всех марок аналитических газовых хроматографов с пламенно-ионизационным детектором.

4.5 Проводят анализ смеси н-парафиновых углеводородов $C_5 - C_{12}$, составленной из индивидуальных углеводородов (в равных долях), и определяют их время удерживания (таблица 7.6). С помощью изменения давления на входе в колонку получают точное совпадение времени удерживания н-парафинов с данными, указанными в таблице 7.2, так как эти значения являются основой при вычислении индексов удерживания, по которым проводят идентификацию пиков на хроматограмме.

н-Парафиновые углеводороды и время их удерживания

н-Парафиновые углеводороды	Время удерживания, мин, при температуре начала анализа, °С		Допускаемое отклонение, % отн.
	35	0	
1	2	3	4
C ₁	7,0000	-	0,90
C ₂	7,1500	6,5580	0,80
C ₃	7,3633	7,1420	0,80
C ₄	8,1633	9,3200	0,60
C ₅	10,1733	16,6420	0,60
C ₆	15,1300	33,7500	0,60
C ₇	25,5100	55,5330	0,70
C ₈	44,2033	75,7250	0,50
C ₉	69,1766	89,7420	0,40
C ₁₀	85,8633	100,7750	0,30
C ₁₁	97,6966	109,8830	0,25
C ₁₂	107,4300	122,3000	0,25

В случае несовпадения времени удерживания с данными таблицы 6 необходимо провести редактирование времени удерживания н-парафинов с помощью используемой компьютерной программы.

4.6 Колонка, используемая в данном методе, имеет эффективность n не менее 4000-5000 теоретических тарелок/м; коэффициент чувствительности K , равный 0,4-0,6 (для н-C₆ при 69 °С); разрешение R , равное 4,4-4,6 (бензол/циклогексан); относительное время удерживания t , равное 1,5-1,6 (бензол/н-гексан).

При необходимости некоторые из этих параметров можно рассчитать по формулам (18) и (19).

Коэффициент чувствительности колонки K рассчитывают по формуле

$$K = \frac{t_i - t_0}{t_0}, \quad (18)$$

где t_i - время удерживания определяемого углеводорода;

t_0 - время удерживания метана.

Порядок выполнения работы

Проведение испытания

Ввод пробы в испаритель хроматографа осуществляют с помощью автосемплера или микрошприца вместимостью 1 мкл, который предварительно охлаждают в морозильной камере холодильника.

Обработка результатов

1. Идентификацию хроматографических пиков проводят по линейным или логарифмическим индексам удерживания углеводородов.

1.1 Рассчитывают индекс удерживания углеводорода I_X по формуле

$$I_X = 100 \left[\frac{t_X - t_Z}{t_{Z+1} - t_Z} + Z \right], \quad (19)$$

где t_X - время удерживания определяемого углеводорода, мин;

t_Z - время удерживания нормального парафина с числом углеродных атомов Z в молекуле, элюирующегося до идентифицируемого углеводорода;

t_{Z+1} - время удерживания нормальных парафиновых углеводородов с числом углеродных атомов в молекуле $Z + 1$, элюирующихся после идентифицируемого углеводорода;

Z - число атомов углерода в молекуле.

По формуле (19) происходит автоматический расчет индексов удерживания, по которым осуществляется идентификация компонентов бензина путем сравнения их с индексами удерживания, приведенными в базе данных программного обеспечения.

1.2 В результате компьютерной обработки хроматографических данных получают:

- концентрацию индивидуальных углеводородов (в массовых, мольных или объемных процентах);

- концентрацию н-парафиновых, изопарафиновых, ароматических, нафтеновых и олефиновых углеводородов (суммарный массовый, мольный или объемный процент);

- концентрацию компонентов с одинаковым количеством атомов углерода и усредненной молекулярной массой (суммарный массовый, мольный или объемный процент);

- распределение компонентов по группам и по числу атомов углерода.

Результаты заносят в таблицу отчета.

2. В связи с тем, что бензины по химическому составу представляют собой сложную смесь углеводородов различных классов, в используемых программах возможно создать несколько копий основного файла конкретно для определенного вида бензина с последующей редакцией его как по основным н-парафиновым углеводородам, так и по всем остальным компонентам смеси.

Допустимые расхождения параллельных определений

1. Прецизионность метода

Прецизионность метода определена статистическим исследованием результатов межлабораторных испытаний для группового компонентного состава.

2. Повторяемость r

Расхождение между последовательными результатами определений, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянно действующих условиях на идентичном исследуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытания, может превышать значения повторяемости, приведенные в таблице 7, только в одном случае из двадцати.

Таблица 7.7

Значения повторяемости

Диапазон измеряемой величины компонентов, % масс	Предел повторяемости r , % масс
До 1,0* включ.	0,1*
Св. 1,0 " 10,0 "	0,4
" 10,0 " 45,0 "	1,2
* Для углеводов.	

3. Воспроизводимость R

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

Таблица 7.8

Диапазон измеряемой величины компонентов, % масс	Предел воспроизводимости R , % масс
До 1,0* включ.	0,3*
Св 1,0 " 10,0 "	08
" 10,0 " 45,0 "	1,6
* Для углеводов.	

4. Смещение (отклонение)

Смещение (отклонение) в измерениях по данному методу испытания определить невозможно, так как для определения смещения (отклонения) нет подходящего стандартного образца.

5. Прецизионность метода при анализе индивидуальных углеводородных компонентов определяют в соответствии с «Прецизионность и смещение (отклонение)» (метод А).

Приложение А (обязательное)

Оценочные характеристики колонок

А.1 Индексы удерживания Ковача

А.1.1 Логарифмический индекс удерживания Ковача является газохроматографическим параметром характеристики относительного удерживания растворенного вещества на определенной жидкой фазе при определенной температуре (в изотермических условиях). Он является важным инструментом в качественной идентификации хроматографических пиков.

А.1.1.1 Индекс Ковача, основанный на наблюдении, что в изотермических условиях исправленное время удерживания членов гомологического ряда увеличивается логарифмически с увеличением числа атомов углерода, является числом, показывающим (на логарифмической шкале) удерживание соединения относительно ряда *n*-парафиновых углеводородов. Исправленное время удерживания равно фактическому времени удерживания минус время удерживания несорбирующегося компонента, такого как метан.

А.1.1.2 Индекс удерживания Ковача I_{iso} для соединения А рассчитывают по следующей формуле

$$I_{iso} = 100N + 100 \left(\frac{\log t'_{R(A)} - \log t'_{R(N)}}{\log t'_{R(N+1)} - \log t'_{R(N)}} \right), \quad (A.1)$$

где $t'_{R(A)}$ - исправленное время удерживания соединения А;

$t'_{R(N)}$ и $t'_{R(N+1)}$ - исправленное время удерживания *n*-парафиновых углеводородов с числом атомов углерода *N* и (*N* + 1) , которые соответственно меньше и больше $t'_{R(A)}$.

А.1.1.3 В ограниченном диапазоне и с некоторой потерей точности индексы удерживания Ковача можно вернее рассчитать экстраполяцией, а не интерполяцией. В таком случае *N* и (*N* + 1) могут быть определены как числа атомов углерода последовательных *n*-парафиновых углеводородов, элюирующиеся тотчас же до (или после) соединения А. С другой стороны, уравнение остается неизменным.

А.1.1.4 При определении индексы удерживания Ковача для *n*-парафиновых углеводородов равны $100 N$ (например для *n*-гексана $I = 600$, а для *n*-гептана $I = 700$).

А. 1.1.5 Индексы удерживания Ковача рассчитывают по исправленному времени удерживания, полученному в строго изотермических условиях или при начальной изотермической части анализа с программированной температурой.

Нельзя использовать данные изотермической части программы анализа, если перед ней происходили изменения температуры.

А. 1.1.6 Индексы удерживания Ковача не зависят от других рабочих параметров. Индексы удерживания Ковача, рассчитанные по исправленному времени удерживания, полученные на любой пригодной хроматографической системе, можно сравнивать непосредственно с индексами, полученными на любой другой системе, если жидкая фаза и температура одни и те же.

Опубликованные подборки являются отличным источником индексов для идентификационных целей.

А.1.2 Линейные индексы удерживания

Линейные индексы удерживания являются расширением метода Ковача применительно к газовой хроматографии с программируемой температурой. Линейный индекс удерживания растворенного вещества зависит не только от жидкой фазы, но и от других рабочих параметров. Он является вспомогательным индикатором относительного удерживания растворенных веществ в газохроматографических системах, работающих в идентичных или близких к идентичным условиям.

А.1.2.1 Основанный на аппроксимации, что в программируемых температурных условиях действительное время удерживания членов гомологического ряда увеличивается линейно с увеличением числа атомов углерода, линейный индекс удерживания является числом, показывающим (на линейной шкале) удерживание соединения относительно ряда *n*-парафиновых углеводородов.

А.1.2.2 Линейный индекс удерживания I_{prog} соединения А рассчитывают по следующей формуле

$$I_{\text{prog}} = 100N = 100 \left(\frac{t_{R(A)} - t_{R(N)}}{t_{R(N+1)} - t_{R(N)}} \right), \quad (\text{A.2})$$

где t_R - фактическое время удерживания и число атомов углеводородов N и $(N + 1)$, между которыми определяют идентифицируемое соединение А (А.1.1.2).

А.1.2.3 В ограниченном диапазоне и с некоторой потерей точности индексы линейного удерживания можно рассчитать точнее экстраполяцией, чем интерполяцией. В таких случаях N и $(N + 1)$ будут определены как числа атомов углерода последовательных *n*-парафиновых углеводородов и непосредственно элюирующиеся тотчас же после (или до) соединения А. В других случаях уравнение остается неизменным.

А.1.2.4 При определении линейные индексы удерживания *n*-парафиновых углеводородов равны $100M$ (например для *n*-октана $I = 800$ и для *n*-нонана $I = 900$).

А. 1.2.5 Систему линейного индекса удерживания обычно применяют к анализам с линейным программированием температуры без изотермических частей кривой, параллельных оси абсцисс. Однако, так как индексы обычно ограничены анализами с существенно идентичными рабочими условиями, некоторые аналитики используют систему линейного индекса при многоступенчатом программировании температуры. Такие индексы теоретически не оправданы, но тем не менее являются полезными показателями относительного удерживания, особенно для стандартных методов испытания.

А.2 Измерение и расчет параметров потока газа-носителя

А.2.1 При работе с пламенно-ионизационном детектором скорость потока газа-носителя в колонке можно измерить с помощью некоторых приборов, например расходомера с мыльной пленкой. При этом другие газовые потоки должны быть отключены.

А.2.2 Скорость потока в колонке можно также рассчитать, исходя из размеров колонки и параметров потока, используя следующий ряд уравнений:

А.2.2.1 Время задержки колонки $t_{\text{колонки}}$, с

$$t_{\text{колонки}} = t_m, \quad (\text{A.3})$$

где t_m - время удерживания метана, с.

А.2.2.2 Средняя линейная скорость газа $\bar{\mu}$, см/с

$$\bar{\mu} = \frac{L}{t_m}, \quad (\text{A.4})$$

где L - длина колонки, см.

А.2.2.3 Поправочный коэффициент сжимаемости газа j

$$j = \frac{3}{2} \times \frac{(p^2 - 1)}{(p^3 - 1)}, \quad (\text{A.5})$$

где p - отношение значения абсолютного давления на входе в колонку к значению абсолютного давления на выходе из нее.

А.2.2.4 Линейная скорость на выходе из колонки μ_0 , см/с

$$\mu_0 = \frac{\bar{\mu}}{j}, \quad (\text{A.6})$$

А.2.2.5 Площадь поперечного сечения колонки A_c , см²

$$A_c = \frac{\pi(d_j)^2}{4}, \quad (\text{A.7})$$

где d_j - внутренний диаметр колонки, см.

А.2.2.6 Скорость потока газа-носителя F_c , см³/мин, в колонке

$$F_c = \mu_0 A_c 60 \quad (\text{A.8})$$

А.2.3 Разделение потока S при вводе пробы

$$S = \frac{F_c + F_v}{F_c}, \quad (\text{A.9})$$

где F_v - непосредственно измеренная скорость потока через клапан (выход) делителя.

А.2.4 Пример

Дано: колонка длиной 50 м внутренним диаметром 0,21 м, давление на входе - 220 кПа (контрольно-измерительный прибор), давление на выходе - 101 кПа (абсолютное), время удерживания метана - 3,62 мин, скорость потока из клапана (выхода) делителя - 200 см³/мин.

Рассчитывают скорость потока в колонке и отношение сброса следующим образом:

$$I_m = 3,62 \text{ мин} = 217 \text{ с},$$

$$\bar{\mu} = 5000/217 = 23,0 \text{ см/с},$$

$$p = (220 \text{ кПа} + 101 \text{ кПа})/101 \text{ кПа} = 3,18,$$

$$j = 3/2 \times [(3,18^2 - 1)/(3,18^3 - 1)] = 0,438,$$

$$\mu_0 = 23,0/0,438 = 52,5 \text{ см/с},$$

$$A_c = \pi \times (0,021)^2 / 4 = 0,000346 \text{ см}^2,$$

$$F_c = 52,5 \times 0,000346 \times 60 = 1,09 \text{ см}^3/\text{мин},$$

$$S = (200 + 1,09)/1,09 = 184:1$$

8. МЕТОД ИСПЫТАНИЯ НА МЕДНОЙ ПЛАСТИНКЕ

Лабораторная работа описывает метод определения коррозионного воздействия на медь таких нефтепродуктов, как авиационное топливо для турбореактивных двигателей, автомобильный бензин, газовый бензин или другие углеводороды с давлением паров по Рейду не более 124 кПа (1,24 бар), уайт-спириты, растворители (Стоддарда), керосин, дизельное топливо, дистилляторное жидкое топливо и смазочное масло.

Сущность метода. Подготовленную медную пластинку погружают в определенное количество образца, нагревают и выдерживают при температуре в течение периода времени, установленного для испытываемого материала. В конце этого периода пластинку вынимают, промывают и сравнивают с эталонами степени коррозии.

Перечень аппаратуры, материалов и реактивов

Пробирки стеклянные внешним диаметром (17 ± 1) мм, высотой (150 ± 5) мм;

Пластинки из электролитной меди марок М0 или М1 по ГОСТ 859, размерами 40x10x2 мм, с предельными отклонениями по длине и ширине ± 1 мм, по толщине $\pm 0,5$ мм.

Шкурка шлифовальная по ГОСТ 6456 или ГОСТ 5009 или шлифовальный порошок с зернистостью абразивного материала 6-8 по ГОСТ 3647, или аналогичные абразивные материалы с той же зернистостью.

Микропорошок шлифовальный с зернистостью М14 или М10 по ГОСТ 3647 или аналогичный с той же зернистостью.

Термометры типов ТЛ-2 N 2; ТЛ-2 N 3; ТЛ-5 N 2; ТЛ-6 N 2; ТЛ-6 N 3 по ТУ 25-2021.003.

Термометры электроконтактные по ГОСТ 9871 с погрешностью не более 1 °С.

Термоконтакты ртутные стеклянные типов ТК-53БМ, ТК-53ММ.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300, гидролизный высшей очистки.

Толуол по ГОСТ 14710 или ГОСТ 5789.

Смесь спиртотолуольная в соотношении 1:1 (по объему).

Изооктан эталонный по ГОСТ 12433 или технический по ГОСТ 4095.

Чаша выпарительная фарфоровая по ГОСТ 9147.

Щипцы или пинцет из нержавеющей стали или никелированные.

Вата гигроскопическая.

Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

Пробки корковые.

Порядок выполнения работы

Подготовка пластинок для испытания

Подготовка поверхности

Со всех шести граней медной пластинки удаляют пятна карборундовой бумагой с размером абразивных частиц, обеспечивающих необходимое качество обработки поверхности.

Окончательную обработку производят карборундовой бумагой или тканью с размером частиц 65 мкм (240 меш.), удаляя все царапины, которые могли быть сделаны другими сортами бумаги, применяемыми ранее. Медную пластинку погружают в растворитель, из которого сразу же вынимают для окончательной обработки или хранят в растворителе для дальнейшего использования.

При подготовке поверхности вручную кладут лист абразивной бумаги на плоскую поверхность, смачивают его керосином или растворителем и шлифуют пластинку, перемещая ее по бумаге круговыми движениями,

предохраняя пластинку от соприкосновения с пальцами беззольной фильтровальной бумагой. Подготовку поверхности медной пластинки можно осуществлять на шлифовальных станках, применяя соответствующие сорта сухой бумаги или ткани.

Примечание. Для увлажнения абразивной бумаги применяется керосин с низким содержанием серы. Предпочитается применять растворитель, не содержащий серы, следует применять изооктан, используемый при определении детонационной характеристики в случаях возникновения разногласий.

Окончательная обработка

Удаляют пластинку из растворителя, удерживая ее пальцами, защищенными беззольной фильтровальной бумагой, шлифуют сначала торцы, а затем боковые стороны карборундовым порошком с размером частиц 105 мкм (150 меш), который берут с чистой стеклянной пластинки ватным тампоном, смоченным каплей растворителя. Пластинку тщательно вытирают чистыми тампонами и в дальнейшем берут ее щипцами из нержавеющей стали; ни в коем случае нельзя прикасаться к ней пальцами. Пластинку закрепляют в зажиме и шлифуют основные поверхности карборундовым порошком, нанесенным на вату. Шлифование производят по продольной оси медной пластинки.

С пластинки удаляют металлическую пыль, тщательно протирая чистыми ватными тампонами до тех пор, пока свежий тампон не станет чистым. После этого пластинку сразу же погружают в приготовленный образец.

Примечание. Необходимо полировать пластинку одинаково для получения однородного коррозионного воздействия.

Если обнаруживается истирание кромок пластинки (эллиптическая поверхность), то они, как правило, показывают большую степень коррозии,

чем центральная часть пластинки. Применение зажимов облегчает достижение однородности полирования всей поверхности пластинки.

Таблица 8.1

Классификация эталонов для определения степени коррозии

Классификация	Степень коррозии	Описание цвета эталонов*
Свежеотшлифованная пластинка	-	**
1	Незначительное потускнение	а) Светло-оранжевый, почти такого же цвета, как и свежеотшлифованная пластинка; б) темно-оранжевый.
2	Умеренное потускнение	а) Темно-красный; б) бледно-лиловый; в) многоцветный; лиловато-синий (и/или), темно-красный с серебряным налетом; г) серебристый; д) латунно-желтый или золотистый.
3	Сильное потускнение	а) Пурпурно-красный, нанесенный на пластинку латунно-желтого цвета; б) многоцветный с красным или зеленым оттенком (переливчатый), но не серый.
4	Коррозия	а) Прозрачно-черный, темно-серый или коричневый с едва заметным переливчато-зеленым цветом; б) цвет графита или тускло-черный; в) блестяще-черный.

Касание руками свежешлифованной поверхности пластинки не допускается.

Испытуемое топливо фильтруют через бумажный фильтр, наливают в пробирку 10 см³, опускают в них с помощью пинцета (щипцов) подготовленные к испытанию пластинки и закрывают пробирки корковыми пробками.

Проведение испытания

Пробирки с топливом и медными пластинками помещают в вертикальном положении в нагретую водяную баню.

Уровень воды в бане должен быть выше уровня топлива в пробирках не менее чем на 30 мин.

Топливо для реактивных двигателей выдерживают в течение 3 ч при температуре (100 ± 1) °С, остальные топлива - при (50 ± 2) °С.

По истечении 3 ч пластинку извлекают пинцетом из пробирки и промывают в фарфоровой чаше не менее двух раз спиртотолуольной смесью и просушивают на фильтровальной бумаге (промокая). Не допускается касание руками поверхности пластинки.

Оценка результатов

Для каждого испытуемого топлива проводят не менее двух параллельных определений. Оценку результатов:

1. Коррозионную активность образца выражают в зависимости от внешнего вида исследуемой пластинки, совпадающего с одним из эталонов коррозии (см. таблицу).

2. Если внешний вид пластинки занимает явно промежуточное положение между двумя соседними эталонами, то образец относят к эталону с большей степенью помутнения. Если пластинка имеет более темный оранжевый, чем эталон 16 класса, ее все же следует отнести к классу 1, но при наличии явного красного цвета пластинку следует отнести к классу 2.

3. Темно-красная пластинка в классе 2 может быть ошибочно принята за пурпурно-красный цвет, нанесенный на латунную желтую пластинку в классе 3, если латунно-желтый фон пластинки полностью заглушен пурпурно-красным цветом. Чтобы установить их различие, пластинку погружают в растворитель. Первая приобретает темно-оранжевый цвет, а последняя остается без изменения.

4. Чтобы установить различие между многоцветными пластинками классов 2 и 3, пластинку помещают для контроля во вторую пробирку. Если

пластинка относится к классу 2, она примет серебристый, а затем золотистый цвет. Если же пластинка относится к классу 3, она станет прозрачно-черного цвета и т.д., как указано в классе 4.

5. Испытание повторяют, если на пластинке обнаруживают поверхностные изъяны, такие как отпечатки пальцев или пятна от попадания посторонних частиц или капель воды во время обработки пластинки.

6. Испытание повторяют также в том случае, если изменение окраски острых краев плоских поверхностей пластинки соответствует более высоким степеням коррозии, чем окраска большей части поверхности пластинки.

Допускается проводить оценку результатов следующим образом:

Просушенные пластинки осматривают со всех сторон, сравнивают со свежешлифованной пластинкой (эталоном) и устанавливают изменение (или отсутствие изменения) цвета, наличие (или отсутствие) налетов или пятен на их поверхности и записывают результаты осмотра. При этом появление равномерного оранжевого оттенка, без изменения первоначального блеска, не считают изменением цвета пластинки.

Топливо считают не выдержавшим испытание, если хотя бы при одном определении на пластинке образовался налет или пятна черного, коричневого или серо-стального цвета.

При других изменениях или отсутствии изменения цвета пластинки топливо считают выдержавшим испытание.

9. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ

Лабораторная работа описывает метод определения плотности нефти и нефтепродуктов ареометром для нефти.

Метод заключается в погружении ареометра в испытуемый продукт, снятии показания по шкале ареометра при температуре определения и пересчете результатов на плотность при температуре 20 °С.

Перечень аппаратуры, материалов и реактивов

Ареометры для нефти по ГОСТ 18481-81. Допускается применять аналогичные ареометры, отградуированные по нижнему мениску.

Цилиндры для ареометров стеклянные по ГОСТ 18481-81 или металлические соответствующих размеров.

Термометры ртутные стеклянные типа ТЛ-4 N 4 по ТУ 25-2021.003-88 или термометры стеклянные для испытаний нефтепродуктов типа ТИН 5 по ГОСТ 400-80 при использовании ареометров типа АН. Термометр должен быть калиброван на полное погружение.

Термостат или водяная баня для поддержания температуры с погрешностью не более 0,2 °С.

Порядок выполнения работы

Подготовка к испытанию

Отбор проб - по ГОСТ 2517.

В зависимости от свойств испытуемого продукта пробу доводят до температуры испытания, указанной в табл.9.1

Таблица 9.1

Вид испытуемого продукта	Характеристика продукта	Температура испытания
Легколетучий	Давление насыщенных паров ниже 180 кПа	Охлаждают в закрытом сосуде до 2 °С и ниже
Средней летучести	Температура начала кипения не выше 120 °С	Охлаждают в закрытом сосуде до 20 °С и ниже
Средней летучести и вязкий	Температура начала кипения не выше 120 °С, очень вязкий при 20 °С	Нагревают до минимальной температуры для приобретения достаточной текучести
Нелетучий	Температура начала кипения выше 120 °С	Испытывают при любой температуре не выше 90 °С

В случаях, не предусмотренных табл. 9.1, пробу испытуемого продукта выдерживают при температуре окружающей среды до достижения этой температуры.

Для измерения количества нефти или нефтепродукта по объему (или обратного пересчета) плотность определяют при температуре, при которой известен объем.

Проведение испытания

Цилиндр для ареометров устанавливают на ровной поверхности. Пробу испытуемого продукта наливают в цилиндр, имеющий ту же температуру, что и проба, избегая образования пузырьков и потерь от испарения. Пузырьки воздуха, которые образуются на поверхности, снимают фильтровальной бумагой.

Температуру испытуемой пробы измеряют до и после измерения плотности по термометру ареометра (при испытании темных нефтепродуктов термометр ареометра приподнимают над уровнем жидкости настолько, чтобы был виден верхний конец столбика термометрической жидкости и можно было отсчитать температуру) или дополнительным термометром. Температуру поддерживают постоянной с погрешностью не более 0,2 °С.

Чистый и сухой ареометр медленно и осторожно опускают в цилиндр с испытуемым продуктом, поддерживая ареометр за верхний конец, не допуская смачивания части стержня, расположенной выше уровня погружения ареометра.

Когда ареометр установится и прекратятся его колебания, отсчитывают показания по верхнему краю мениска, при этом глаз находится на уровне мениска (рис.9.1). Отсчет по шкале ареометра соответствует плотности нефтепродукта при температуре испытания ρ (масса продукта, содержащейся в единице его объема, г/см³).

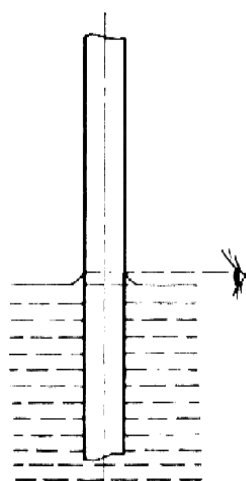


Рис. 9.1. Уровень мениска ареометра

При использовании ареометров, градуированных по нижнему мениску, показания отсчитывают в соответствии с рис. 9.2 и вносят поправку на мениск в соответствии с табл. 9.2

Таблица 9.2

Наименование показателя	Диапазон измеряемой плотности	Цена деления ареометра	Допускаемая погрешность измерения	Поправка на мениск
Плотность при 20 °С, ρ , г/см ³	От 0,60 до 1,00	0,0005	$\pm 0,0003$	+0,0007
	" 0,60 " 1,10	0,001	$\pm 0,0006$	+0,0014

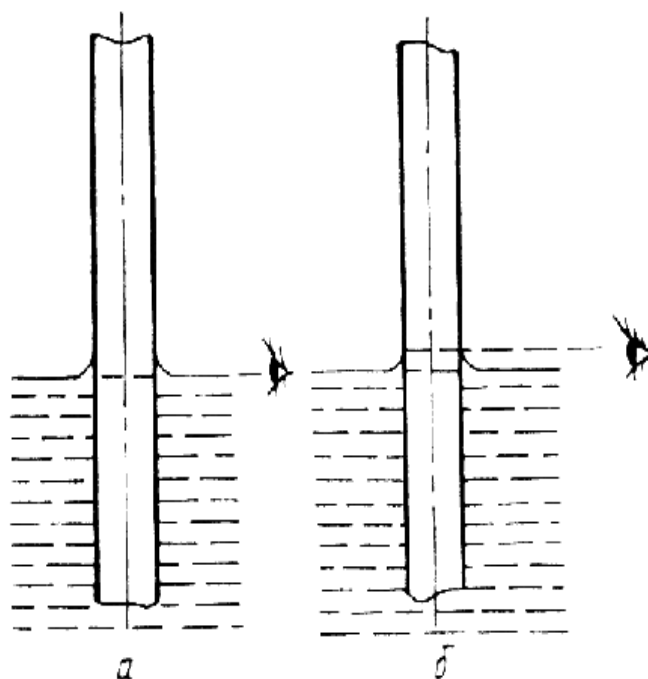


Рис. 9.2. Нижний мениск ареометра

Проведение расчетов

Измеренную температуру испытания округляют до ближайшего значения температуры, указанной в таблице обязательного приложения 1.

По округленному значению температуры и плотности, ρ , определенной по шкале ареометра, находят плотность испытуемого продукта при 20 °С по таблице обязательного приложения 1.

Пример пересчета плотности, измеренной при температуре испытания, на плотность при температуре 20 °С, дан в обязательном приложении 1. За результат испытания принимают среднее арифметическое двух определений.

Для нефти и нефтепродуктов, предназначенных на экспорт, допускается пересчитывать измеренную плотность на плотность при 15 °С по таблицам МС ИСО 91/1-82, при пересчете массы нефти и нефтепродуктов в массовых единицах (тонны) на объемные (баррели) вносят поправку в соответствии с обязательным приложением 2.

Допустимые расхождения параллельных определений

Сходимость

Два результата определений, полученные одним исполнителем, признаются достоверными (с 95%-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает $0,0005 \text{ г/см}^3$ для прозрачных продуктов; $0,0006 \text{ г/см}^3$ - для темных и непрозрачных продуктов.

Воспроизводимость

Два результата испытаний, полученные в двух лабораториях, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает $0,0012 \text{ г/см}^3$ для прозрачных продуктов; $0,0015 \text{ г/см}^3$ - для темных и непрозрачных продуктов.

Пересчет плотности при температуре испытания на плотность при температуре 20°C

В таблице представлены значения плотности (в г/см^3) при температуре 20 °С. Таблицу используют при определении плотности ареометрами, калиброванными при температуре 20 °С.

При подготовке таблиц учтены поправки на расширение стеклянного ареометра и расширение нефтепродуктов, поэтому данные таблицы не рекомендуются использовать для определения плотности других веществ,

Пример. Плотность нефтепродукта при температуре 27,5 °С равна $0,6448 \text{ г/см}^3$.

Для пересчета плотности продукта, измеренной при 27,5 °С, на плотность при 20 °С, необходимо:

- округлить измеренную плотность до второй значащей цифры, например, до $0,640$ или до $0,650 \text{ г/см}^3$;
- по таблице в горизонтальной графе "Плотность по шкале ареометра, г/см^3 " найти округленную величину плотности, например, $0,640$;

- в графе "Температура испытания, °С" найти значение температуры испытания - 27,5 °С;
- в приложении [66] найти плотность продукта при 20 °С - 0,647 г/см³. Так как при округлении измеренной плотности значение плотности фактически уменьшили на 0,6448 - 0,640 = 0,0048 или 0,005 г/см³, необходимо прибавить это значение к найденному по таблице значению плотности при 20 °С, то есть $(0,647+0,005) \text{ г/см}^3 = 0,652 \text{ г/см}^3$.

Таким образом, плотность продукта при 20 °С равна 0,652 г/см³.

Если измеренную плотность округлили до 0,650 г/см³, фактическое увеличение значения плотности составляет 0,650 - 0,6448 = 0,0052 или 0,005 г/см³. Поэтому из значения плотности при 20 °С, найденного по таблице (0,6569 или 0,657 г/см³), необходимо вычесть 0,005 г/см³, то есть 0,657 - 0,005 = 0,652 г/см³.

Плотность продукта при 20 °С равна 0,652 г/см³.

10. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Лабораторная работа описывает метод определения абсолютного давления пара летучей сырой нефти и летучих невязких нефтепродуктов, кроме сжиженных нефтяных газов.

Так как внешнее атмосферное давление нейтрализуется начальным атмосферным давлением в воздушной камере, давление пара по Рейду является приблизительно абсолютным давлением пара испытуемого продукта при 37,8 °С в кПа (барах) ($\text{кПа} = 1 \text{ кН/м}^2 = 0,01 \text{ бар}$). Давление пара по Рейду отличается от истинного давления пара пробы вследствие незначительного испарения пробы и присутствия водяных паров и воздуха в ограниченном пространстве.

Жидкостную камеру аппарата наполняют охлажденной пробой испытуемого продукта и подсоединяют к воздушной камере при температуре 37,8 °С. Аппарат погружают в баню с температурой $(37,8 \pm 0,1)$ °С и периодически встряхивают до достижения постоянного давления, которое показывает манометр, соединенный с аппаратом. Показание манометра, скорректированное соответствующим образом, принимают за давление насыщенных паров по Рейду.

Метод предусматривает испытание следующих продуктов:

- частично насыщенных воздухом и имеющих давление насыщенных паров по Рейду ниже 180 кПа;
- не насыщенных воздухом и имеющих давление насыщенных паров по Рейду выше 180 кПа (разделы 10-15 и 17), а также продуктов с более узким диапазоном определяемых свойств при измерении давления пара авиационных бензинов.

Перечень аппаратуры, материалов и реактивов

Конструкция требуемой аппаратуры приведена в приложении А. Для проб с давлением пара ниже 180 кПа применяют жидкостную камеру с одним отверстием (А.1.2), для проб с давлением пара выше 180 кПа - жидкостную камеру с двумя отверстиями (А.1.3). Для проб, имеющих давление насыщенных паров по Рейду ниже 180 кПа, может быть использован ртутный манометр с установкой первоначального давления (приложение В).

Порядок выполнения работы

1. Подготовка проб

Высокая чувствительность метода к потерям при испарении и незначительном изменении состава требует предельной точности и тщательного внимания при подготовке проб.

1.1 Отбор проб по ГОСТ 2517.

1.2 Контейнер для пробы

Контейнер для отбора пробы вместимостью 1 дм³ должен быть заполнен пробой на 70-80%.

1.3 Подготовка пробы

Контейнер с пробой перед открыванием охлаждают до температуры от 0 до 1 °С.

1.4 Перенос пробы

Давление насыщенных паров по Рейду определяют на вновь отобранной пробе.

При переносе пробы из больших контейнеров или отбора пробы для других испытаний используют способ, указанный на рис.10.1

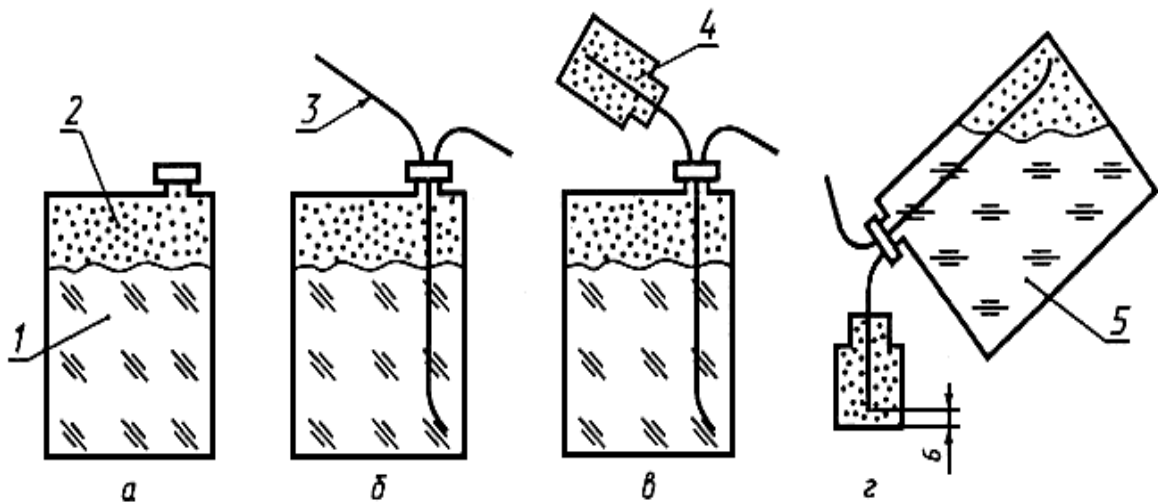


Рис. 10.1. Способ переноса пробы в жидкостную камеру из контейнеров открытого типа

а – контейнер с пробой; б - контейнер с устройством для переноса пробы; в - жидкостная камера, помещенная над контейнером, с устройством для переноса пробы; г - положение системы при переносе пробы; 1 - жидкость; 2 - пар; 3 - устройство для переноса охлажденной пробы; 4 - охлажденная жидкостная камера; 5 - охлажденная проба

Меры предосторожности

После отбора пробу следует как можно скорее поместить в холодное место и хранить там до конца испытания.

Пробы в контейнерах, которые дали утечку, не пригодны для испытаний, их следует отбросить и взять новые.

2. Подготовка к испытанию

2.1 Насыщение пробы воздухом в контейнере

Ставят пробу в контейнере в холодную водяную баню или холодильник.

Контейнер с пробой при температуре 0-1 °С вынимают из охлаждающей водяной бани или холодильника, открывают и проверяют содержание жидкости, которая должна составлять 70-80% вместимости

контейнера. Правильно заполненный контейнер закрывают, энергично встряхивают и снова помещают в охлаждающую водяную баню или равноценный холодильник.

2.2 Подготовка жидкостной камеры

Открытую жидкостную камеру и соединительное устройство для переноса пробы полностью погружают в водяную охлаждающую баню *или* холодильник на время, достаточное для достижения в камере и переходнике температуры бани $0-1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.3 Подготовка воздушной камеры

Продувают и промывают воздушную камеру и манометр и присоединяют манометр к воздушной камере. Воздушную камеру непосредственно перед ее соединением с жидкостной камерой погружают в водяную баню с температурой $(37,8\pm 0,1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ на глубину не менее 25 мм от верхней части камеры и выдерживают не менее 10 мин. Не допускается вынимать воздушную камеру из бани до наполнения жидкостной камеры пробой.

3. Проведение испытания

3.1 Перенос пробы

Охлажденный контейнер с пробой вынимают из бани *или* холодильника, открывают и вставляют в него охлажденное устройство для переноса пробы (рисунок 10.1).

Охлажденную жидкостную камеру быстро опорожняют и надевают ее на трубку устройства для переноса пробы. Эту систему (контейнер, трубка и жидкостная камера) быстро переворачивают, чтобы жидкостная камера оказалась в вертикальном положении на одной оси с трубкой устройства для переноса пробы, которая должна находиться в жидкостной камере на расстоянии 6 мм от дна камеры.

Жидкостную камеру наполняют пробой до краев. Слегка постукивают по жидкостной камере для удаления из пробы воздушных пузырьков. Если уровень пробы уменьшается, камеру снова доливают до краев.

3.2 Сборка аппаратуры

3.2.1 В жидкостную камеру добавляют избыток пробы до перелива.

3.2.2 Вынимают воздушную камеру из водяной бани с температурой 37,8 °С.

3.2.3 Воздушную и жидкостную камеры соединяют за возможно короткий период времени. Полная сборка аппаратуры после наполнения жидкостной камеры должна быть произведена не более чем за 20 с.

3.2.4 При использовании ртутного манометра проверяют игольчатый клапан, чтобы быть уверенным, что он закрыт, и соединяют шланг манометра с переходником верхней части воздушной камеры.

3.3 Установка аппаратуры в баню

Собранный аппарат для определения давления пара переворачивают вверх дном для переливания пробы из жидкостной в воздушную камеру и энергично встряхивают в направлении, параллельном оси аппарата. Аппарат погружают в баню, отрегулированную на температуру $(37,8 \pm 0,1)$ °С, в наклонном положении так, чтобы переходник жидкостной и воздушной камер располагался ниже уровня воды в бане и можно было бы определить утечку.

Если утечки не наблюдается, аппарат погружают не менее чем на 25 мм выше верхней части воздушной камеры. За утечкой из аппарата наблюдают в течение всего испытания. Если в течение испытания обнаруживают утечку, пробу отбрасывают и испытание проводят на свежей пробе.

Примечание - Утечку жидкости обнаружить труднее, чем утечку пара, так как неоднократно используемый переходник расположен обычно в жидкости, заполняющей аппарат; это требует особого внимания.

3.4 Измерение давления пара

Выдерживают собранный аппарат в погруженном состоянии в течение 5 мин, слегка постукивая манометр, и снимают показание.

Во избежание охлаждения как можно быстрее вынимают аппарат из бани, опрокидывают, энергично встряхивают и снова помещают в баню. Для обеспечения условий равновесия повторяют перемешивание и снимают показания прибора не менее пяти раз с интервалами не менее 2 мин, пока два последовательных показания не будут идентичны.

На эти операции уходит 20-30 мин. Снимают окончательное показание манометра с точностью до 0,25 кПа для манометра с ценой деления 0,5 кПа, и с точностью 0,5 кПа - для манометра с ценой деления 1,0-2,5 кПа; отмечают это значение как "нескорректированное давление" насыщенных паров испытуемой пробы. Манометр сразу снимают и проверяют его показание по манометру, показывающему давление пара по Рейду.

3.5 Подготовка аппаратуры для следующего испытания

Отсоединяют воздушную и жидкостную камеры и манометр. Из манометра Бурдона выливают оставшуюся жидкость следующим образом: манометр кладут между ладонями рук, держа правую руку на лицевой стороне манометра и резьбовым соединением манометра вперед. Руки с манометром протягивают вперед и вверх под углом 45° и по дуге приблизительно 135° с помощью центробежной силы и силы тяжести удаляют оставшуюся жидкость. Это действие повторяют три раза до удаления всей жидкости. Манометр прочищают, пропуская не менее 5 мин слабую струю воздуха через трубку манометра Бурдона.

Воздушную камеру с оставшейся пробой тщательно промывают, наполняя ее теплой водой (выше 32 °С) и оставляют для просушки (примечание 2). Промывку повторяют не менее пяти раз. После тщательного удаления предыдущей пробы из жидкостной камеры ее погружают в охлаждающую баню до следующего испытания.

Примечания

1. При испытании сырой нефти необходимо перед каждым испытанием промыть все оборудование легким растворителем, предпочтительно толуолом.

2. Если воздушную камеру очищают в ванне, следует избегать небольших незаметных пленок плавающей пробы, держа закрытыми верхнее и нижнее отверстия камер при прохождении через поверхность воды.

3.6 Использование ртутного манометра для измерения давления пара продуктов с давлением насыщенных паров по Рейду менее 180 кПа

3.6.1 Перенос пробы

3.6.2 Сборка аппаратуры

Собирают аппараты, проверяют, чтобы игольчатый клапан на воздушной камере плотно закрывался, прикрепляют шланг манометра на верхнем переходнике воздушной камеры и соблюдают последовательность операций.

3.6.3 Установка аппаратуры в баню

Устанавливают аппаратуру в баню.

3.6.4 Предварительная установка давления манометра

После погружения аппарата в баню для определения давления насыщенных паров и проверки его на утечку, предварительно устанавливают давление манометра и гибкого шланга на предполагаемое давление пара пробы и записывают значение “Начальная настройка манометра”. Пока пробу приводят в равновесие, наблюдают за манометром, чтобы проверить на утечку комплект манометра. Любое изменение в начальной настройке манометра указывает на утечку, при этом аппарат отсоединяют и подсоединяют к другому манометру.

Примечание - С целью герметизации и во избежание необходимости последовательных определений сведения о предполагаемом давлении пара очень полезны.

На идентификационной марке пробы должен быть указан уровень давления пара (где возможно). Полезно сохранить перечень значений давления пара образцов, анализируемых в повседневных испытаниях.

3.6.5 Измерение давления пара

Погружают аппараты в баню на 5 мин. Если не будет обнаружена утечка, осторожно вынимают из бани аппаратуру. В возможно короткий период, не открывая клапан, переворачивают аппарат, встряхивают сильно по всей оси и ставят обратно в баню. Повторяют операцию изъятия и встряхивания после следующих 5 мин в возможно короткий срок, затем снова ставят аппарат в баню. По истечении 2 мин или более открывают клапан, регистрируют показание манометра. Закрывают клапан, убирают аппарат из бани и повторяют взбалтывание и погружение. Снимают показания манометра через каждые 2 мин, пока два последовательных показания не будут постоянными, чтобы гарантировать достижение равновесия. Эти операции обычно требуют 20-30 мин.

Снимают конечное показание давления манометра с точностью 1 кПа и регистрируют значение как “Постоянное показание манометра” для испытываемой пробы.

3.6.6 Оценка наблюдений

Для достижения точных результатов постоянное показание манометра должно быть в пределах 10 кПа начальной настройки манометра. Если расхождение меньше 10 кПа, проводят определение согласно разделу 9. Если расхождение больше, проводят второе определение, используя первый результат для предварительной установки давления манометра. Повторяют эту операцию до тех пор, пока расхождение не будет в указанных пределах.

3.6.7 Подготовка аппаратуры для следующего анализа

Отсоединяют шланг манометра, воздушную и жидкостную камеры. Удаляют переходник из воздушной камеры и при открытом клапане продувают воздухом не менее 5 мин. Промывают воздушную камеру струей теплой воды не менее 1 мин или заполняют и сливают теплую воду не менее пяти раз. После удаления предыдущего образца из жидкостной камеры последнюю промывают холодной водой и погружают в охлажденную баню или холодильник для подготовки к следующему испытанию.

Проведение расчетов

Окончательное значение, записывают как давление насыщенных паров по Рейду в килопаскалях с точностью 0,25 кПа или 0,5 кПа без ссылки на температуру.

Выражение результатов

Расчет

В показатель “нескорректированное давление насыщенных паров” вносят поправку (ΔP) на изменение давления воздуха и насыщенных паров воды в воздушной камере, вызванное различием между исходной температурой и температурой водяной бани.

Поправку (ΔP), кПа вычисляют по формуле

$$\Delta P = \frac{(P_a - P_t)(t - 37,8)}{273 + t} - (P_{37,8} - P_t), \quad (20)$$

где P_a - атмосферное давление в месте проведения испытания, кПа;

P_t - давление насыщенных паров воды при исходной температуре воздуха, кПа;

t - исходная температура воздуха, °С;

$P_{37,8}$ - давление насыщенных паров воды при 37,8 °С, кПа.

Значения поправки, вычисленные с точностью до 0,1 кПа, приведены в таблице 10.1.

Таблица 10.1

Значение поправки

Исходная температура воздуха, °С	Поправка при барометрическом давлении, кПа										
	101,3	100,0	98,7	97,3	96,0	93,3	90,7	88,0	85,3	82,7	80,0
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	-20,0	-19,9	-19,7	-19,5	-19,3	-18,9	-18,5	-18,1	-17,9	-17,5	-17,1
1	-19,6	-19,3	-19,2	-19,1	-18,8	-18,5	-18,1	-17,7	-17,5	-17,1	-16,7
2	-19,1	-19,0	-18,8	-18,5	-18,4	-18,0	-17,7	-17,3	-16,9	-16,7	-16,3
3	-18,7	-18,4	-18,3	-18,1	-18,0	-17,6	-17,3	-16,9	-16,5	-16,3	-15,9
4	-18,1	-18,0	-17,7	-17,6	-17,5	-17,2	-16,8	-16,5	-16,1	-15,9	-16,6
5	-17,7	-17,5	-17,2	-17,2	-17,1	-16,7	-16,4	-16,1	-15,7	-15,5	-15,2
6	-17,2	-17,1	-16,9	-16,8	-16,7	-16,3	-16,0	-15,7	-15,3	-15,1	-14,8
7	-16,8	-16,7	-16,4	-16,3	-16,1	-15,9	-15,6	-15,2	-14,9	-14,7	-14,4
8	-16,3	-16,1	-16,0	-15,9	-15,7	-15,5	-15,1	-14,8	-14,5	-14,3	-14,0
9	-15,9	-15,7	-15,5	-15,3	-15,2	-14,9	-14,7	-14,4	-14,1	-13,9	-13,6
10	-15,3	-15,2	-15,1	-14,9	-14,8	-14,5	-14,3	-14,0	-13,7	-13,5	-13,2
11	-14,8	-14,7	-14,5	-14,4	-14,3	-14,1	-13,9	-13,6	-13,3	-13,1	-12,8
12	-14,4	-14,3	-14,1	-14,0	-13,9	-13,6	-13,3	-13,2	-12,9	-12,7	-12,4
13	-13,9	-13,7	-13,6	-13,5	-13,3	-13,2	-12,9	-12,7	-12,4	-12,3	-12,0
14	-13,3	-13,2	-13,2	-13,1	-12,9	-12,7	-12,5	-12,3	-12,0	-11,9	-11,6
15	-13,0	-12,8	-12,7	-12,5	-12,4	-12,3	-12,0	-11,9	-11,6	-11,3	-11,2
16	-12,4	-12,3	-12,1	-12,1	-12,0	-11,7	-11,6	-11,3	-11,2	-10,9	-10,8
17	-11,9	-11,7	-11,7	-11,6	-11,5	-11,3	-11,1	-10,9	-10,8	-10,5	-10,4
18	-11,3	-11,3	-11,2	-11,1	-11,1	-10,8	-10,7	-10,5	-10,3	-10,1	-9,9
19	-10,9	-10,8	-10,7	-10,7	-10,5	-10,4	-10,1	-10,0	-9,9	-9,7	-9,5
20	-10,4	-10,3	-10,3	-10,1	-10,0	-9,9	-9,7	-9,6	-9,3	-9,2	-9,1
21	-9,9	-9,7	-9,7	-9,6	-9,5	-9,3	-9,2	-9,1	-8,9	-8,8	-8,7
22	-9,3	-9,2	-9,2	-9,1	-9,1	-8,8	-8,8	-8,7	-8,4	-8,3	-8,1
23	-8,8	-8,8	-8,7	-8,7	-8,5	-8,4	-8,3	-8,1	-8,0	-7,9	-7,7
24	-8,3	-8,3	-8,1	-8,1	-8,0	-7,9	-7,7	-7,6	-7,5	-7,3	-7,3
25	-7,7	-7,7	-7,6	-7,6	-7,5	-7,3	-7,3	-7,2	-7,1	-6,9	-6,8
26	-7,2	-7,2	-7,1	-7,1	-6,9	-6,9	-6,8	-6,7	-6,5	-6,4	-6,4
27	-6,7	-6,7	-6,5	-6,5	-6,4	-6,4	-6,3	-6,1	-6,1	-6,0	-5,9
28	-6,1	-6,0	-6,0	-6,0	-5,9	-5,9	-5,7	-5,6	-5,6	-5,7	-5,3
29	-5,6	-5,5	-5,5	-5,5	-5,3	-5,3	-5,2	-5,2	-5,1	-4,9	-4,9
30	-4,9	-4,9	-4,9	-4,8	-4,8	-4,8	-4,7	-4,5	-4,5	-4,4	-4,4
31	-4,4	-4,4	-4,3	-4,3	-4,3	-4,1	-4,1	-4,0	-4,0	-4,0	-4,0
32	-3,7	-3,7	-3,7	-3,7	-3,7	-3,6	-3,6	-3,5	-3,5	-3,5	-3,3
33	-3,2	-3,2	-3,2	-3,1	-3,1	-3,1	-3,1	-2,9	-2,9	-2,9	-2,8
34	-2,5	-2,5	-2,5	-2,5	-2,5	-2,4	-2,4	-2,4	-2,4	-2,3	-2,3
35	-2,0	-2,0	-2,0	-2,0	-1,9	-1,9	-1,9	-1,9	-1,9	-1,7	-1,7
36	-1,3	-1,3	-1,3	-1,3	-1,3	-1,2	-1,2	-1,2	-1,2	-1,2	-1,2
37	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,5

38	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
39	+0,7	+0,7	+0,7	+0,7	+0,7	+0,7	+0,7	+0,7	+0,7	+0,7	+0,7
40	+1,3	+1,3	+1,3	+1,3	+1,3	+1,3	+1,3	+1,3	+1,3	+1,2	+1,2

Для проверки правильности результатов измерения и повышения точности определения используют стандартные образцы давления насыщенных паров газожидкостной равновесной системы [67].

Порядок применения ГСО указан в свидетельстве на государственные стандартные образцы давления насыщенных паров.

Если разность между результатом, полученным при испытании ГСО, и аттестованной характеристикой, приведенной в свидетельстве на ГСО, превышает абсолютную погрешность, приведенную в свидетельстве, рассчитывают поправочный коэффициент по формуле

$$K = \frac{A_{c.o}}{X_{c.o}},$$

где $A_{c.o}$ - аттестованная характеристика стандартного образца, кПа (мм рт. ст.);

$X_{c.o}$ - результат испытания стандартного образца, кПа (мм рт. ст.).

Для расчета давления насыщенных паров испытуемого нефтепродукта результат испытания умножают на поправочный коэффициент.

Пример

Давление насыщенных паров нефтепродуктов равно 60,92 кПа (457 мм рт. ст.).

Давление насыщенных паров стандартного образца равно 9,99 кПа (75 мм рт. ст.), аттестованная характеристика стандартного образца 11,86 кПа (89 мм рт. ст.).

Для расчета давления насыщенных паров испытуемого нефтепродукта рассчитывают поправочный коэффициент

$$K = \frac{11,86}{9,99} = 1,18, \quad (20)$$

Правильный результат испытания равен

$$60,92 \cdot 1,18 = 71,9 \text{ кПА (539,4 мм рт. ст.)}, \quad (21)$$

Периодичность проверки аппаратов при применении стандартных образцов - один раз в год.

Правильность результатов измерений с использованием стандартных образцов контролируют не реже одного раза в месяц.

Допустимые расхождения параллельных определений

Точность

Точность метода получают путем статистической обработки результатов межлабораторных испытаний.

Сходимость

Разность результатов двух испытаний, полученная одним и тем же оператором, на одном и том же аппарате, при постоянных условиях, на идентичном испытуемом материале в процессе длительной работы при нормальном и правильном выполнении методики испытания может превышать указанные значения только в одном случае из двадцати.

В килопаскалях

Давление

35-110

Сходимость

2,1

Воспроизводимость

Разность двух отдельных и самостоятельных результатов, полученная разными операторами, в различных лабораториях на идентичном испытуемом материале в процессе длительной работы при нормальном и правильном выполнении методики испытаний может превысить указанные значения только в одном случае из двадцати.

В килопаскалях

Давление

Воспроизводимость

35-110

4,9

Примечание - Приведенные точные характеристики были установлены в 1981 г. совместной исследовательской программой, включающей 25 лабораторий, 12 образцов с пределами насыщенных паров от 5 до 16 psi по Рейду. Для других пределов давления насыщенных паров ранее, в 1950 г., были установлены требования:

Давление, кПа (бар)	Сходимость, кПа	Воспроизводимость, кПа
0-35 (0-0,35)	0,7	2,4
110-180(1,1-1,8)	2,1	2,8
180 и выше (1,8 и выше)	2,8	2,9
Авиационные бензины 50 (0,5)	0,7	1,0

Приложение А

(обязательное)

Аппаратура для определения давления пара по Рейду

А.1 Бомба (для измерения давления насыщенных паров по Рейду)

Бомба состоит из двух камер - воздушной (верхняя) и жидкостной (нижняя) - в соответствии с требованиями А.1.1-А.1.4.

Примечание - Предостережение. Для сохранения правильного соотношения объемов воздушной и жидкостной камер не следует заменять детали без повторной калибровки.

А.1.1 Воздушная камера

Верхняя секция или воздушная камера (рисунок А.1) представляет собой цилиндрический сосуд внутренним диаметром (51 ± 3) мм и длиной (254 ± 3) мм и слегка наклонными внутренними поверхностями краев, обеспечивающими полное опорожнение сосуда при вертикальном положении. На одном конце воздушной камеры следует предусмотреть переходник измерительного прибора внутренним диаметром не менее 5 мм, чтобы принять 6-мм соединение. На другом конце воздушной камеры следует предусмотреть отверстие диаметром около 13 мм для соединения с жидкостной камерой. Переходники на концах отверстий не должны препятствовать полному осушению камеры.

А.1.2 Жидкостная камера (одно отверстие)

Нижняя секция или жидкостная камера (см. рисунок А.1) представляет собой цилиндрический сосуд таким же внутренним диаметром, как воздушная камера, и таким объемом, чтобы соотношение объемов воздушной и жидкостной камер было 3,95-4,05.

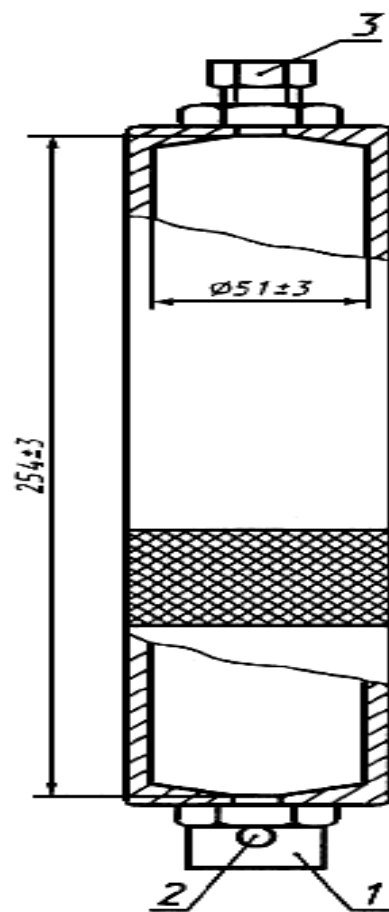


Рис. А.1.1 Воздушная камера

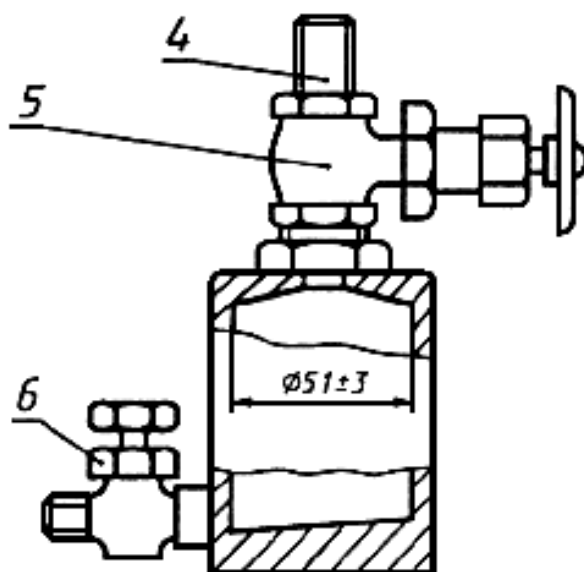


Рис. А.1.3 Жидкостная камера (два отверстия)

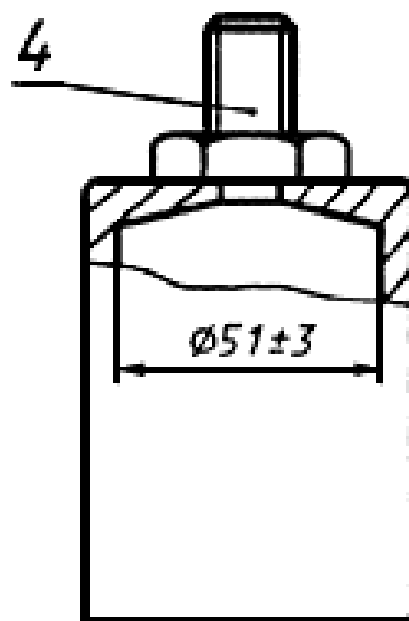


Рис. А.1.2 Жидкостная камера (одно отверстие)

1 - присоединительный внутренний диаметр 13 мм; 2 - вентиляционное отверстие; 3 - присоединительный внутренний диаметр 5 мм; 4 - присоединительный внешний диаметр 13 мм; 5 - клапан 13мм; 6 - клапан 6мм

На одном конце жидкостной камеры предусмотрено отверстие диаметром около 13 мм для соединения с воздушной камерой. Внутренняя поверхность камеры, прилегающей к переходнику, должна быть с уклоном для обеспечения полной осушки камеры при переворачивании. Другой конец жидкостной камеры должен быть полностью закрыт.

А.1.3 Жидкостная камера (два отверстия)

Для отбора проб из закрытых сосудов нижняя секция или жидкостная камера (рисунок А.1) должна быть в основном такой же, как и у жидкостной камеры (А.1.2), с той разницей, что 6-мм клапан присоединяют

ближе к основанию жидкостной камеры, а проходной полностью открытый 13-мм клапан вводят в соединение между камерами. Объем жидкостной камеры, включая только вместимость, заключенную клапанами, должен соответствовать требованиям к объемам (А.1.2).

Примечание - При определении вместимости жидкостной камеры с двумя отверстиями (рисунок А.1) вместимость жидкостной камеры рассматривают ниже 13-мм клапана. Объем этого клапана, включающий участок соединения, постоянно прикрепленного к жидкостной камере, считают частью вместимости воздушной камеры. Допускается использовать аппарат типа ЛДП [2].

А.1.4 Метод соединения воздушной и жидкостной камер

Можно применять любой метод соединения воздушной и жидкостной камер, исключая потери испытуемого продукта, компрессию и утечку из собранного аппарата при испытании. Для предотвращения испарения продукта при сборке желательно, чтобы на жидкостной камере находилась заглушка с наружной резьбой, соответствующей переходнику. Чтобы предотвратить компрессию воздуха при сборке соответствующего резьбового соединения, можно использовать вентиляционное отверстие, обеспечивающее атмосферное давление в воздушной камере.

Предостережение - Имеющееся в наличии оборудование не может обеспечить избежания пневматических эффектов.

Перед использованием аппаратуры следует установить, что процесс сборки не приводит к сжатию воздуха в воздушной камере. Для этого плотно закрывают отверстие жидкостной камеры и монтируют аппаратуру обычным способом, используя манометр на 0-35 кПа. Любое увеличение давления на манометре указывает, что аппаратура не соответствует техническим требованиям и следует обращаться к изготовителю за консультацией и ремонтом.

А.1.5 Вместимость воздушной и жидкостной камер

Для установления объемного соотношения камер в пределах 3,95-4,05 берут объем воды больше, чем требуется для наполнения жидкостной и воздушной камер. Жидкостную камеру полностью наполняют водой, разность исходного и оставшегося объема составит объем жидкостной камеры. Затем после соединения камер воздушную камеру заполняют дополнительным количеством воды до места соединения манометра, разность объемов составит объем воздушной камеры.

А.1.6 Проверка на отсутствие утечек

Перед применением нового аппарата, а в дальнейшем по мере необходимости его следует проверять на утечку, наполняя воздухом под давлением до 700 кПа и полностью погружая в водяную баню. Применяют аппарат, который при проверке не дает утечки.

А.2 Манометр

Применяют манометр типа Бурдона с определенными характеристиками диаметром 100-150 мм, предусматривающий номинальное 6-мм резьбовое наружное соединение, имеющее канал диаметром не менее 5 мм от трубки Бурдона в атмосферу.

Датчик давления (манометр) с определенными пределами измерения выбирают в зависимости от давления паров испытуемой пробы в соответствии с таблицей 10.3.

Таблица 10.3

В килопаскалях

Давление пара по Рейду	Диапазон шкалы	Числовые интервалы, не более	Промежуточная градуировка, не более
1	2	3	4
До 27,5 включительно (0,275)	0-35 (0-0,350)	5,0 (0,050)	0,5 (0,005)
До 28,0	0-30,5	5,1	0,5
20-75	0-100	15	0,5
(0,200-0,750)	(0-1,0)	(0,150)	(0,005)
20,4-76,5	0-91,8	15,3	0,5

Продолжение таблицы 10.3

70-180	0-200	25	1,0
(0,700-1,800)	(0-2,000)	(0,250)	(0,010)
71,4-186,3	0-204,0	25,5	1,0
70-250	0-300	25	1,0
(0,700-2,500)	(0-3,000)	(0,250)	(0,010)
71,4-255,0	0-306,0	25,5	1,0
200-375	0-400	50	1,5
(2,000-3,750)	(0-4,000)	(0,500)	(0,015)
204,0-322,5	0-408,0	51,0	1,5
350 и свыше	0-700	50	2,5
(3,500)	(0-7,000)	(0,5000)	(0,025)
Св.357,0	0-765,0	51,0	2,5

Следует использовать только точные приборы.

Если показание прибора отличается от показания манометра (или прибора с весовой нагрузкой при испытании давления выше 180 кПа) более чем на 1% предела шкалы, измерительный прибор считают неточным. Например, отклонение при калибровке не должно превышать 0,3 кПа для прибора диапазоном 0-35 кПа или 0,9 кПа для прибора с диапазоном 0-100 кПа.

Примечание - Можно использовать измерительные приборы диаметром 90 мм в диапазоне 0-30 кПа. Допускается использовать пружинный манометр класса точности не ниже 0,6 по ГОСТ 2405 или образцовый деформационный манометр. Пружинный манометр считают точным, если расхождение между его показателем и показателем ртутного манометра не превышает 1% диапазона шкалы.

А.3 Баня с водяным охлаждением или равноценный холодильник

Размеры бани с водяным охлаждением должны обеспечивать полное погружение в нее контейнеров с пробой и жидкостных камер. Баня должна обеспечивать температуру 0-1 °С.

Примечание - для охлаждения проб в процессе хранения или приготовления на стадии воздушного насыщения не следует применять твердую двуокись углерода. Двуокись углерода заметно растворяется в

бензине, и ее применение может привести к получению ошибочных значений давления пара.

А.4 Водяная баня

Водяная баня должна быть таких размеров, чтобы аппарат был погружен на глубину не менее 25 мм выше верхней части воздушной камеры. Баня должна обеспечивать постоянную температуру $(37,8 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$. Для контроля температуры в баню погружают термометр до метки $37 ^\circ\text{C}$.

А.5 Термометр

А.5.1 Для определения температуры воздушной камеры $37,8 ^\circ\text{C}$ используют термометр ТИН-12 по ГОСТ 400 или термометры со следующими характеристиками:

Таблица 10.4

Диапазон измерения, $^\circ\text{C}$	34-42
Погружение	Общее
Цена деления, $^\circ\text{C}$	0,1
Удлиненная отметка на каждые, $^\circ\text{C}$	0,5
Цифровое обозначение через каждый $1 ^\circ\text{C}$	(кроме на $38 ^\circ\text{C}$)
Погрешность шкалы, $^\circ\text{C}$, не более	0,1
Камера расширения, допускающая нагрев до	$100 ^\circ\text{C}$
Общая длина термометра, мм	275 ± 5
Диаметр термометра, мм	6-7
Длина ртутного резервуара, мм	25-35
Диаметр ртутного резервуара, мм	Не менее 5, но не более диаметра термометра
Расстояние от основания ртутного резервуара до отметки $34,4 ^\circ\text{C}$, мм	135-150
Расстояние от основания ртутного резервуара до отметки $42 ^\circ\text{C}$, мм	215-234
Расстояние от основания ртутного резервуара до камеры сжатия, мм, не более	60
Диаметр расширения ртутного капилляра, мм	8-10
Длина расширения ртутного капилляра, мм	4-7
Расстояние от основания ртутного резервуара до основания расширения ртутного капилляра, мм	112-116

Допускается использовать термометр стеклянный ртутный ТЛ-4 N 2 [3].

А.5.2 Для водяной бани используют термометр, указанный в А.5.1.

А.6 Ртутный манометр

Применяют ртутный манометр с диапазоном, пригодным для проверки применяемого измерительного прибора. Шкала манометра должна быть градуирована на 1 мм или 0,1 кПа.

Допускается использовать стеклянный ртутный манометр, представляющий собой U-образную стеклянную трубку диаметром 5 - 8 мм, длиной 1000 мм, заполненную ртутью и снабженную шкальной пластинкой с диапазоном измерения от 0 до 700-800 мм и ценой наименьшего деления 1 мм или образцовый деформационный манометр.

А.7 Прибор с весовой нагрузкой

Вместо ртутного манометра для проверки давления выше 180 кПа можно применять прибор с весовой нагрузкой.

11.МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА

Лабораторная работа устанавливает методы определения фракционного состава нефтепродуктов. В зависимости от условий проведения испытания проводят двумя способами:

А - для автомобильных бензинов, авиационных бензинов, авиационных топлив для турбореактивных двигателей, растворителей с установленной точкой кипения, нафты, уайт-спирита, керосина, газойлей, дистиллятных жидких топлив и аналогичных нефтепродуктов;

Б - для нефти и темных нефтепродуктов.

При разногласиях в оценке качества нефти и нефтепродуктов применяют метод А.

Примечание - Для перегонки авиационных турбинных топлив и других продуктов с широким диапазоном температур кипения следует использовать высокотемпературные термометры.

Фракционный состав является определяющей характеристикой при установлении области применения нефтепродуктов. Пределы гарантируют качество продуктов с соответствующими характеристиками испаряемости.

Условия испытания по методу с применением автоматического оборудования (приложение А) эмпирически подобраны так, что они коррелируют с условиями перегонки при использовании ручного оборудования, а также с другими характеристиками испаряемости.

Сущность метода заключается в перегонке 100 см³ испытуемого образца при условиях, соответствующих природе продукта (таблица 11.1), и проведении постоянных наблюдений за показаниями термометра и объемами конденсата.

Таблица 11.1

Условия испытаний

Наименование показателя	Значения для группы			
	1	2	3	4
1 Характеристика образца				
1.1 Давление насыщенных паров при 37,8 °С, кПа (мм рт. ст.) (ГОСТ 1756)	≥ 65,5 (≥ 488)	<65,5 (<488)		
1.2 Перегонка, °С:				
температура начала кипения*	-		≤ 100	>100
температура конца кипения	≤ 250		>250	
2 Подготовка аппаратуры				
2.1 Термометр для перегонки (5.1.8)	Низкотемпературный термометр			Высокотемпературный термометр
2.2 Диаметр отверстия прокладки колбы**, мм	37,5 или 50			50
2.3 Температура в начале испытания, °С:				
колбы и термометры	13-18			≤ Температура окружающей среды
прокладки для колбы и кожуха мерного цилиндра со 100 см ³ пробы (5.1.6)	Температура окружающей среды			-
	13-18			От 13 до температуры окружающей среды
2.4 Вместимость колбы, см ³ (5.1.1)	125			
3 Условия проведения испытания				
3.1 Температура охлаждающей жидкости в холодильнике, °С	0-1	0-4		0-60****
3.2 Температура среды, окружающей мерный цилиндр, °С	13-18			В пределах ±3 °С от температуры загруженного продукта
3.3 Время от момента нагревания до начала кипения, мин	5-10			5-15
3.4 Время от начала кипения до получения 5% отгона, с	60-75			
3.5 Постоянная средняя скорость перегонки отгона 5% до получения 95 см ³ отгона, см ³ /мин	4-5			
3.6 Время перегонки от 95 см ³ отгона до конца кипения, мин	3-5 или 2-5	≤ 5		

*Определено при условиях испытаний соответствующей группы продуктов.

** Диаметр отверстия подставки колбы могут быть изменены.

*** Температуру охлаждающей жидкости устанавливают в зависимости от содержания парафина в испытуемой пробе или ее дистиллятных фракциях. Следует поддерживать минимальную температуру, обеспечивающую необходимую скорость перегонки

В зависимости от давления насыщенных паров и температуры начала и конца кипения нефтепродукты подразделяют на четыре группы (таблица 11.1).

Перечень аппаратуры, материалов и реактивов

Метод А

1 Аппаратура, материалы и реактивы

Стандартные типы приборов представлены на рис. 11.1 и рис. 11.2.

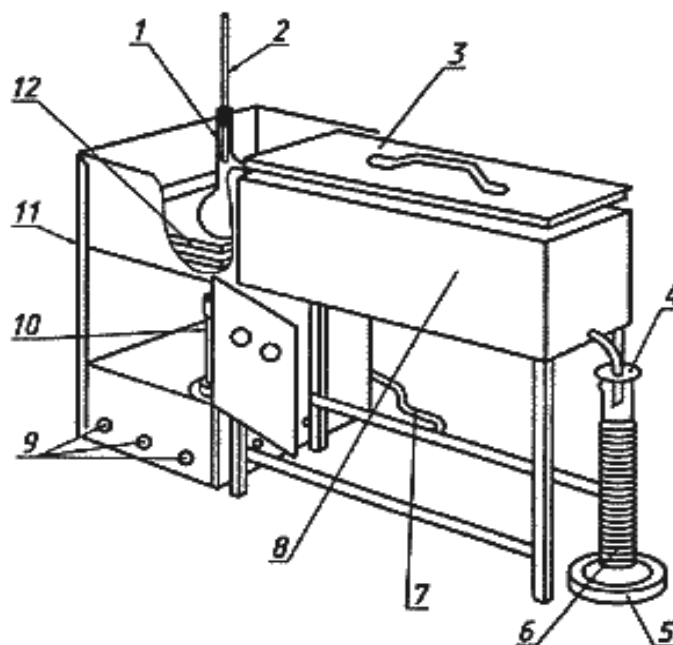


Рис. 11.1. Аппарат типа 1 (с применением газовой горелки)

1 - колба для перегонки; 2 - термометр; 3 - крышка бани; 4 - фильтровальная бумага; 5 - подставка; 6 - мерный цилиндр; 7 - газопровод; 8 - охлаждающая баня; 9 - вентиляционные отверстия; 10 - горелка; 11 - кожух; 12 - асбестовая прокладка

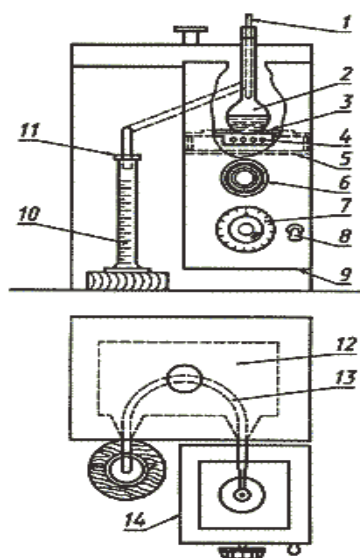


Рис. 11.2. Аппарат типа 2 (с применением электрического нагревателя)

1 - термометр; 2 - колба для перегонки; 3 - асбестовая прокладка; 4 - электрический нагревательный элемент; 5 - подставка; 6 - ручка для регулирования положения колбы; 7 - диск для регулирования нагрева; 8 - выключатель; 9 - открытое дно кожуха; 10 - мерный цилиндр; 11 - фильтровальная бумага; 12 - охлаждающая баня; 13 - трубка холодильника; 14 - кожух

Допускается использовать другие типы аппаратов, в том числе автоматические, обеспечивающие получение результатов в соответствии с точностью метода.

Колба для перегонки

Колба должна быть изготовлена из термостойкого стекла (рис. 11.3) или типа КРН по ГОСТ 25336. Края паропроводной трубки и горловины колбы должны быть оплавлены.

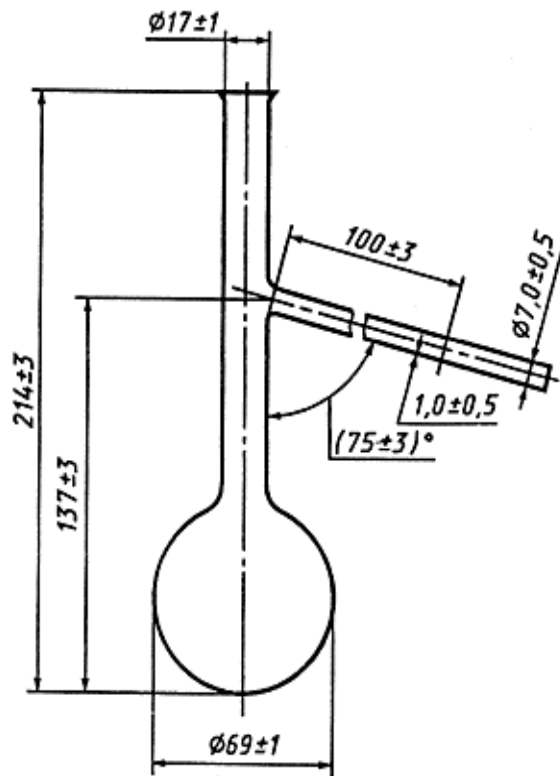


Рис. 11.3. Колба для перегонки

Примечание - Для испытаний, в которых определяют температуру конца перегонки нефтепродуктов, целесообразно применять специально отобранные колбы, имеющие дно и стенки одинаковой толщины.

Холодильник и охлаждающая баня

Холодильник и охлаждающая баня изображены на рисунках 11.1 и 11.2.

Могут быть использованы другие конструкции холодильника при условии, что полученные при этом результаты соответствуют точности 5.6.

Трубка холодильника должна быть изготовлена из цельнотянутой латунной трубки. Длина трубки 560 мм, наружный диаметр 14 мм, толщина стенки от 0,8 мм до 0,9 мм.

Трубка холодильника должна быть установлена так, чтобы часть ее длиной приблизительно 390 мм была погружена в охлаждающую среду, верхний конец трубки выступал из охлаждающей бани на 50 мм, а нижний - на 114 мм.

Верхний выступающий конец трубки должен находиться под углом 75° к вертикали.

Часть трубки, находящейся внутри охлаждающей бани, может быть прямой или изогнутой.

Средний наклон должен составлять 0,26 мм на 1 мм трубки холодильника (эквивалентно углу в 15°), а участок погруженной части трубки холодильника должен иметь наклон не менее 0,24 мм и не более 0,28 мм на 1 мм трубки холодильника.

Выступающая нижняя часть трубки холодильника длиной 76 мм должна быть изогнута вниз и слегка назад для обеспечения контакта конденсата со стенкой мерного цилиндра в точке, расположенной на расстоянии от 25 до 32 мм ниже верхней кромки мерного цилиндра. Нижний конец трубки холодильника обрезают под острым углом, чтобы он мог соприкоснуться со стенкой мерного цилиндра.

Вместимость охлаждающей бани должна быть рассчитана не менее чем на $5,5 \text{ дм}^3$ охлаждающего агента.

Трубка холодильника должна быть расположена в охлаждающей бане так, чтобы ее осевая линия находилась на расстоянии не менее 32 мм ниже верхней части корпуса бани на входе и не менее 19 мм над дном бани в месте выхода.

Расстояние между трубкой холодильника и стенками бани должно быть не менее 13 мм, за исключением участков трубки, прилегающих к местам ее входа и выхода.

Металлический экран или кожух для колбы

Металлический кожух типа 1 (рис. 11.1) высотой 480 мм, длиной 280 мм и шириной 200 мм изготавливают из листового металла толщиной около 0,8 мм. На одной из узких сторон кожуха должна быть дверка и два отверстия диаметром 25 мм, расположенные на равном расстоянии в каждой из узких сторон; в одной из сторон кожуха имеется прорезь для пароотводной трубки.

Центры этих четырех отверстий должны находиться на расстоянии 215 мм от верхней кромки кожуха. В каждой из четырех сторон кожуха имеются три отверстия диаметром 13 мм; центры их находятся на 25 мм выше основания кожуха. По горизонтали центры отверстий должны быть расположены на расстоянии 62 мм от стенки.

Кожух типа 2 (рис. 11.2) высотой 440 мм, длиной 200 мм, шириной 200 мм изготавливают из листового металла толщиной около 0,8 мм с окошечком на передней стороне.

Открытое дно кожуха должно быть на расстоянии 50 мм от основания, на котором установлен аппарат. На задней стороне кожуха должно быть овальное отверстие для пароотводной трубки. На передней стенке кожуха должна быть ручка для регулирования положения колбы. При использовании электрического нагревателя для обеспечения плавного нагрева применяется регулятор нагрева, обеспечивающий плавное регулирование напряжения.

Нагреватель и регулятор нагрева монтируют в нижней части кожуха. Часть кожуха, расположенная над прокладкой для колбы (5.1.5.2), должна быть такой же, как при использовании газовой горелки. Однако нижняя часть может отсутствовать, а нагреватель, регулятор напряжения и верхняя часть кожуха поддерживаются любым способом.

Источник нагрева

Газовая горелка (рис. 11.1), конструкция которой должна обеспечивать достаточное количество тепла при перегонке нефтепродукта с заданной скоростью. Для регулирования нагрева можно применять чувствительный регулирующий клапан и регулятор газового давления.

Допускается использовать электронагреватель (рис. 11.2) взамен газовой горелки при условии, что он может обеспечивать проведение перегонки с заданной скоростью. Для этой цели подходят нагревательные устройства с малой тепловой мощностью от 0 до 1000 Вт.

Подставка для колбы

В аппарате типа 1 с газовой горелкой может быть использована кольцевая подставка обычного лабораторного типа диаметром 100 мм или более; подставка крепится на стойке внутри кожуха или на платформе, регулируемой с внешней стороны кожуха.

Две твердые плитки, керамические или из другого жаропрочного материала, толщиной от 3 до 6 мм помещают на кольцо или платформу. Прокладка, помещенная на кольцо или платформу, имеет центральное отверстие диаметром от 76 до 100 мм и наружные линейные размеры несколько меньшие внутренних границ кожуха.

Размеры верхней прокладки для колбы должны быть меньше по сравнению с нижней. Центральное отверстие должно соответствовать размерам, указанным в таблице 11.1. Толщина по ободу центрального отверстия составляет от 3 до 6 мм. Эта прокладка может медленно перемещаться в соответствии с направлениями перемещений колбы для перегонки, теплообмен с колбой осуществляется только через это отверстие в прокладке.

5.1.5.2 В аппарате типа 2 с электрическим нагревателем верхняя часть электронагревателя состоит из керамической плитки или плитки из другого жаропрочного материала с центральным отверстием, соответствующим размерам, указанным в таблице 11.1. Толщина по ободу центрального отверстия составляет от 3 до 6 мм, диаметр отверстия 50 мм. Нагревательное устройство может перемещаться таким образом, чтобы теплообмен с колбой осуществлялся только через отверстие в прокладке колбы.

Мерный цилиндр

Цилиндр мерный с носиком и оплавленными краями вместимостью 100 см³ и ценой деления 1 см³. Форма основания цилиндра может быть любой, но она должна обеспечивать устойчивость пустого цилиндра,

установленного на поверхности при угле наклона к горизонтальной линии 15° .

Конструкционные особенности и допуски для мерного цилиндра показаны на рис. 11.5. Допускается использовать приемник Крау при условии, что размеры по вертикали и длина шкалы соответствуют указанным на рис. 11.4.

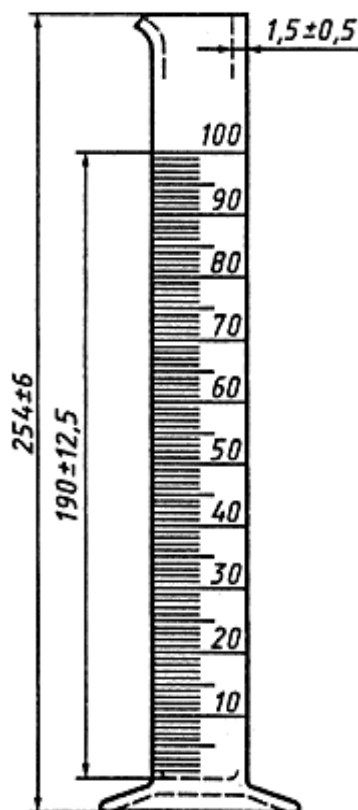


Рис. 11.4. Мерный цилиндр вместимостью 100 см^3 , с ценой деления 1 см^3 , допуск $\pm 1,0 \text{ см}^3$

Цилиндр мерный с носиком и оплавленными краями вместимостью 10 см^3 с ценой деления $0,1 \text{ см}^3$.

Цилиндр мерный вместимостью 10 и 100 см^3 по ГОСТ 1770.

Баня охлаждающая для цилиндра

Баня охлаждающая представляет собой высокий химический сосуд из прозрачного стекла или пластмассы. Высота бани должна быть такой,

чтобы можно было погрузить мерный цилиндр в охлаждающую жидкость до отметки 100 см³.

Термометры

Термометр стеклянный ртутный, наполненный азотом, с градуировкой на столбике, покрытый эмалью с обратной стороны и отвечающий требованиям, указанным в таблице 11.2

Таблица 11.2

Технические характеристики термометров ASTM

Наименование показателя	Значение для термометра	
	низкотемпературного 7C (5C)*	высокотемпературно го 8C (6C)*
1 Диапазон, °C	-2 +300	
2 Цена деления, °C	1	
3 Глубина погружения, мм	Полная	
4 Общая длина, мм	381-391	
5 Диаметр столбика, мм	6-7	
6 Форма резервуара для ртутного шарика	Цилиндрическая	
7 Длина резервуара для ртутного шарика, мм	10-15	
8 Диаметр резервуара для ртутного шарика, мм	5-6	
9 Расстояние от дна шарика до отметки °C, мм	100-110	
10 Расстояние от дна шарика до штриха 300 °C, мм	333-354	-
11 Расстояние от дна шарика до отметки 400 °C, мм	-	-
12 Длинные метки через каждые, °C		
13 Цифры поставлены через каждые, °C	10	
14 Максимальная погрешность шкалы, °C	0,5 до 300	
15 Максимальная ширина штриха (метки), мм	0,23	
16 Расширительная камера**	См. примечание	
17 Стабильность при нагреве	См. примечание	

* При определенных условиях испытания температура ртутного шарика может быть на 28 °C выше температуры, показываемой термометром, при температуре 371 °C температура ртутного шарика приближается к критической температуре стекла. Следовательно, нежелательно применять термометр при температуре выше 371 °C без последующей проверки точки замерзания.

** Расширительная камера необходима для уменьшения давления газа, чтобы избежать разрушения шарика при более высоких температурах.

Она не служит для восстановления разорванного столба ртути. Не следует нагревать термометр выше максимального значения шкалы

Термометры подвергают искусственному старению путем соответствующей термической обработки перед градуировкой для обеспечения стабильности значения нуля. Термообработка должна быть такой, чтобы после проведения описанной ниже процедуры максимальная погрешность находилась в указанных пределах.

Нагревают термометр до температуры, соответствующей его самой высокой температуре (отметке), и выдерживают при этой температуре в течение 5 мин. Охлаждают термометр либо в естественных условиях, либо постепенно в испытываемой бане до температуры на 20 °С выше температуры окружающей среды или до 50 °С (в зависимости от того, какая температура ниже), а затем определяют погрешность при выбранной эталонной температуре (точке). При естественном охлаждении на воздухе погрешность определяют в течение 1 ч. Еще раз нагревают термометр до температуры, соответствующей самой высокой отметке по шкале, и выдерживают его при этой температуре в течение 24 ч, охлаждают до одной из указанных температур при скорости, приведенной в первой части испытания, и повторно определяют погрешность.

В таблице 11.2 приведены технические характеристики термометров ASTM 7C (-2 + 300) °С и ASTM 8C (-2 + 400) °С.

Термометр стеклянный ртутный по ГОСТ 400 типа ТИН 4-1 и ТИН 4-2.

Вещества обезвоживающие: натрий сернокислый безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166, натрий хлористый по ГОСТ 4233 или любые другие обезвоживающие реагенты.

Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

Секундомер не ниже 2-го класса точности.

Барометр.

Отбор проб

Отбор проб - по ГОСТ 2517.

При испытании нефтепродукта 1-й группы с давлением паров по Рейду порядка 65,5 кПа или выше склянку с пробой охлаждают до температуры от 13 до 18 °С.

Пробу отбирают в предварительно охлажденную склянку, если это возможно, погружением склянки в нефтепродукт, при этом первую налитую порцию выливают.

Если погружение склянки невозможно, пробу отбирают в предварительно охлажденную склянку таким образом, чтобы свести к минимуму перемешивание.

Немедленно закрывают склянку плотно прилегающей пробкой, помещают ее в ледяную баню или холодильник и хранят до начала испытания при температуре не выше 15 °С.

Нефтепродукты 2, 3 и 4-й групп испытывают без предварительного охлаждения.

Пробы продуктов, в которых явно присутствует вода, для испытаний не пригодны. Если проба обводнена и предполагаемая температура кипения ниже 66 °С, для проведения испытания следует взять другую пробу, в которой отсутствует взвешенная вода.

Если предполагаемая температура начала кипения *равна или* выше 66 °С, пробу встряхивают с безводным сульфатом натрия или другим соответствующим осушителем и после отстаивания отделяют пробу от осушителя путем декантации.

Подготовка аппаратуры

Температуру пробы нефтепродукта, колбы, термометра, мерного цилиндра, прокладки для колбы и кожуха доводят до температуры, необходимой для начала испытания и приведенной в таблице 11.1.

Заполняют охлаждающую баню холодильника, например, колотым льдом, водой, льдом с солью и водой или раствором этиленгликоля так, чтобы вся трубка холодильника находилась в охлаждающей жидкости.

При использовании колотого льда добавляют достаточное количество воды для того, чтобы покрыть всю трубку холодильника.

Для сохранения необходимой температуры в бане холодильника при необходимости применяют циркуляцию, перемешивание или продувку воздухом.

Аналогичные меры следует предусмотреть для поддержания температуры охлаждающей бани для мерного цилиндра (см. таблицу 11.1).

Остатки жидкости удаляют из трубки холодильника, протирая ее куском мягкой ткани без ворса, прикрепленной к жгуту или медной проволоке.

Отбирают 100 см³ пробы мерным цилиндром и переносят по возможности полностью в колбу для перегонки, соблюдая все меры предосторожности так, чтобы ни одна капля жидкости не попала в пароотводную трубку.

Вставляют термометр через отверстие плотно пригнанной пробки в горловину колбы так, чтобы ртутный шарик термометра располагался по центру горловины колбы и нижний конец капилляра находился на одном уровне с самой высокой точкой нижней внутренней стенки пароотводной трубки (см. рис. 11.5).

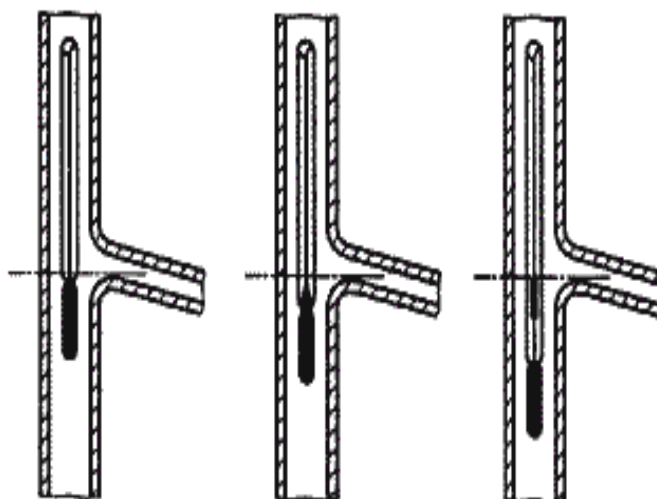


Рис. 11.5. Положение термометра в перегонной колбе

Колбу с пробой устанавливают на подставку и с помощью пробки, через которую проходит пароотводная трубка, плотно соединяют ее с трубкой холодильника; закрепляют колбу в вертикальном положении так, чтобы пароотводная трубка входила в трубку холодильника на расстояние от 25 мм до 50 мм.

Мерный цилиндр, которым отмеряли пробу для испытания, помещают без высушивания в баню для цилиндра под нижний конец трубки холодильника с таким расчетом, чтобы конец трубки холодильника находился в центре цилиндра и входил в него на расстояние не более 25 мм, но не ниже отметки 100 см³. Плотно закрывают цилиндр куском фильтровальной бумаги или другого аналогичного материала, подобранного так, чтобы он плотно прилегал к трубке холодильника.

Если температура воздуха, окружающего цилиндр, не отвечает требованиям таблицы 11.1, используют охлаждающую баню, а цилиндр погружают так, чтобы жидкость покрывала отметку 100 см³.

Записывают барометрическое давление и проводят перегонку

Порядок выполнения работы

Нагревают колбу для перегонки с ее содержимым. Регулируют нагрев так, чтобы период времени между началом нагрева и температурой начала кипения соответствовал указанному в таблице 11.1.

После того, как отмечена температура начала кипения, цилиндр ставят так, чтобы кончик холодильника соприкасался с его внутренней стенкой, а конденсат стекал по стенке. Продолжают регулировать нагрев с таким расчетом, чтобы скорость перегонки от 5%-ного отгона до получения 95 см³ отгона в мерный цилиндр была постоянной для всех групп (см. таблицу 11.1). Если перегонка не удовлетворяет требованиям, приведенным в таблице 1, то ее следует повторить.

От начала кипения до конца испытания записывают все необходимые данные для расчета. Результаты испытания записывают.

Эти данные включают показания термометра при указанном проценте отгона или процент отгона при заданном показании термометра, или то и другое. Объемы продукта в мерном цилиндре измеряют с погрешностью не более 0,5 см³, а все показания термометра - с погрешностью не более 0,5 °С до 300 °С и не более 1 °С до 370 °С.

Регулируют нагрев так, чтобы время от образования 95 см³ отгона до температуры конца кипения соответствовало требованиям, указанным в таблице 11.1. Если это условие не выполнено, то испытание повторяют, изменяя условия регулирования нагрева.

Отмечают температуру конца кипения (температуру вскипания) или температуру конца перегонки (температуру выпаривания). При необходимости записывают оба значения и прекращают нагревание. Если по достижении температуры конца кипения (температуры выкипания) не вся жидкость испарилась со дна колбы, объем этой жидкости принимают за остаток.

По мере поступления конденсата через конденсаторную трубку в цилиндр отмечают его объем с интервалом в 2 мин до тех пор, пока два последовательных измерения не дадут одинаковых результатов.

Тщательно измеряют этот объем, записывают его значение с точностью до $0,5 \text{ см}^3$ как процент отгона (выхода).

После охлаждения колбы ее содержимое выливают в конденсат, собранный в цилиндре, и дают ему стечь до тех пор, пока не будет наблюдаться значительное увеличение объема жидкости в мерном цилиндре, записывают этот объем с точностью до $0,5 \text{ см}^3$ как восстановленный общий процент продукта.

Допускается измерять объем охлажденного остатка, содержащегося в колбе, сливая его в цилиндр вместимостью 10 см^3 , за общий восстановленный процент принимают сумму значений установленного объема и объема конденсата.

Процент потерь равен разности 100 и общего восстановленного процента.

Обработка результатов

По каждому проведенному испытанию образца нефтепродукта вычисляют и записывают все данные, требуемые в нормативной документации на нефтепродукты или обычно устанавливаемые при испытании пробы.

Если в нормативной документации не указаны особые данные, записывают температуру начала кипения, конца кипения (температуру выкипания), или температуру конца перегонки (температуру выпаривания), или оба значения показания термометра при 5- и 95%-ном отгонах и при кратном 10%-ном отгоне (объеме отогнанного продукта) от 10 до 90% включительно.

Записывают значения всех объемов в процентах с погрешностью не более 0,5, показания термометра с погрешностью не более 0,5 °С до 300 °С и не более 1 °С до 370 °С и барометрическое давление с погрешностью не более 0,05 кПа (0,5 мбар) (0,38 мм рт. ст.).

При испытании авиационных турбинных топлив или аналогичных продуктов часть шкалы термометра может быть закрыта пробкой. Для получения необходимых данных следует провести перегонку новой порции продукта в соответствии с условиями, установленными для группы 3 (таблица 11.2) с применением термометра ТИН 4-2 (или ASTM 7C). В этих случаях в отчете об испытаниях необходимо указать замененные данные.

Если по соглашению сторон эти данные не записывают, это должно быть указано в протоколе испытания.

Если данные должны быть основаны на показаниях термометра, скорректированного по барометрическому давлению $101,3 \cdot 10^3$ Па (1013 мбар) (760 мм рт. ст.), применяют поправку C на барометрическое давление к каждому показанию термометра по формуле (21) или используют данные таблицы 3.

После внесения поправок и округления каждого результата до 0,5 °С во всех дальнейших расчетах и записи результатов следует использовать скорректированные показания термометра.

Поправку C прибавляют алгебраически к отмеченному показанию термометра (см. таблицу 11.3).

$$C = 0,00009(101,3 \cdot 10^3 - P_b) \cdot (273 + t_0), \quad (21)$$

где P_b - барометрическое давление, преобладающее во время испытания, Па;
 t_0 - наблюдаемые показания термометра, °С.

Таблица 11.3

Приближенные скорректированные показания термометра

Температурный диапазон				Поправка* на разность давлений на каждые	
				10 ³ Па	10 мм рт. ст. (10 мбар)
От	10	до	30	0,26	0,35
Св.	30	"	50	0,29	0,38
"	50	"	70	0,30	0,40
"	70	"	90	0,32	0,42
"	90	"	110	0,34	0,45
"	110	"	130	0,35	0,47
"	130	"	150	0,38	0,50
"	150	"	170	0,39	0,52
"	170	"	190	0,41	0,54
"	190	"	210	0,43	0,57
"	210	"	230	0,44	0,59
"	230	"	250	0,46	0,62
"	250	"	270	0,48	0,64
"	270	"	290	0,50	0,66
"	290	"	310	0,52	0,69
"	310	"	330	0,53	0,71
"	330	"	350	0,56	0,74
"	350	"	370	0,57	0,76
"	370	"	390	0,59	0,78
"	390	"	410	0,60	0,81

* Прибавить, если барометрическое давление ниже $101,3 \cdot 10^3$ Па (1013 мбар) (760 мм рт. ст.), вычесть, если барометрическое давление выше $101,3 \cdot 10^3$ Па (1013 мбар) (760 мм рт. ст.).

Показания термометра, используемые в классификации или спецификации на продукт (или в том и другом случае), должны быть основаны на барометрическом давлении $101,3$ кПа (1013 мбар) (760 мм рт. ст.). При сравнении данных испытания или оценки их соответствия техническим условиям отмеченные показания термометра должны быть скорректированы на давление $101,3$ кПа (1013 мбар) (760 мм рт. ст.).

Если результаты испытания не нужны для сравнения с другими данными, скорректированными на $101,3$ кПа (1013 мбар) (760 мм рт. ст.) или если испытание проводилось для проверки соответствия техническим условиям, которыми не предусматривается корректировка данных на $101,3$

кПа (1013 мбар), использование барометрических поправок не обязательно. Это должно быть указано при записи данных испытания.

После внесения поправок на барометрическое давление записывают скорректированную температуру начала и конца кипения, температуру полного выпаривания, температуру разложения, объем отгона, восстановленный общий объем, каждый кратный 10%-ный отгон (объемы отогнанного продукта) и соответствующие им температуры.

Потери и остаток вычисляют в, в процентах.

При испытании бензинов или других продуктов, классифицированных по группе 1 таблицы 11.1, объем выпаривания нормируется в том случае, если потери составляют 2% и более, в отчет записывают показания термометра и процент выпаривания и производят расчет. В остальных случаях за результаты испытания принимают показания термометра и соответствующие мм проценты испарения или отгона. В каждом отчете следует указать используемую систему построения отчета.

Обработка результатов по объему выпаривания (с учетом потерь) должна быть указана при записи данных.

Для записи результатов испытания по проценту выпаривания при определенных показаниях термометра прибавляют процент потерь к каждому проценту отогнанного продукта при установленном показании термометра и выражают эти результаты как соответствующий процент выпаривания.

При записи результатов испытания по показаниям термометра при указанном проценте выпаривания применяют один из двух методов, и указывают в отчете, какой из двух методов (графический или расчетный) был использован.

Графический метод

Для построения графика на миллиметровую бумагу по оси ординат наносят все показания термометра с поправкой на барометрическое давление, если это необходимо, а по оси абсцисс - соответствующие проценты отгона.

Наносят начальную температуру кипения при нулевом проценте отгона. Строят кривую, соединяющую эти точки. Из каждого установленного процента выпаривания вычитают потери при перегонке с целью вычисления соответствующего процента отгона и определяют по графику показания термометра, соответствующие этому проценту отгона (см. примечание).

Значения, полученные методом графической интерполяции, зависят от точности построения кривых.

Расчетный метод

Для получения соответствующего процента отгона вычитают потери при перегонке из каждого установленного процента испарения. Каждое требуемое показание термометра t , °С, рассчитывают по формуле

$$t = t_{n-1} + \frac{(t_n - t_{n-1})(V - V_{n-1})}{(V_n - V_{n-1})}, \quad (22)$$

где V - объем отгона, соответствующий заданному объему выпаривания, минус потери, %;

V_n - объем отгона, равный заданному объему выпаривания, %;

V_{n-1} - предыдущий по отношению к V_n объем отгона, если после начала кипения первым отмечается 5%-ный отгон, то $V_{n-1} = 0$, %;

t_n - температура, соответствующая объему отгона V_n °С;

t_{n-1} - температура, соответствующая объему отгона V_{n-1} °С

Значения, полученные расчетным методом, зависят от степени отклонений кривой перегонки от прямой линии.

Расстояния между последовательными точками, наносимыми на любой стадии испытания, должны быть не более чем указано в требуемые в нормативной документации на нефтепродукты.

Не допускается проводить расчет методом экстраполяции.

Если спецификация включает максимальный процент потерь или минимальный процент отгона, или то и другое, то фактически потери должны быть скорректированы на 101,3 кПа (1013 мбар) (760 мм рт. ст.) атмосферного давления в соответствии с приведенным уравнением. Соответствующий скорректированный процент отгона определяют как сумму процента отгона и значения, на которое скорректированные потери меньше фактических потерь.

Скорректированные потери V_k вычисляют по формуле

$$V_k = AL + B, \quad (23)$$

где L - потери при испытании, %;

A и B - константы, которые зависят от барометрического давления. Значения этих констант при различных давлениях приведены в таблице 11.4.

Таблица 11.4

Константы A и B , используемые при получении скорректированной величины потерь при перегонке

Наблюдаемое барометрическое давление			A	B
10 ³ Па	мбар	мм рт. ст.		
74,7	747	560	0,231	0,384
76,0	760	570	0,240	0,380
77,3	777	580	0,250	0,375
78,7	787	590	0,261	0,369
80,0	800	600	0,273	0,363
81,3	813	610	0,286	0,357
82,6	826	620	0,300	0,350
84,0	840	630	0,316	0,342
85,3	853	640	0,333	0,333
86,6	866	650	0,353	0,323
88,0	880	660	0,375	0,312
89,3	893	670	0,400	0,300

Продолжение таблицы 11.4

90,6	906	680	0,428	0,286
92,0	920	690	0,461	0,269
93,3	933	700	0,500	0,250
94,6	946	710	0,545	0,227
96,0	960	720	0,600	0,200
97,3	973	730	0,667	0,166
98,6	986	740	0,750	0,125
100,0	1000	750	0,857	0,071
101,3	1013	760	1,000	0,000

Все скорректированные данные должны быть соответствующим образом включены в отчет с целью определения соответствия спецификации.

Допустимые расхождения параллельных определений

Точность метода, определенная статистическим исследованием результатов межлабораторных испытаний.

Сходимость

Два результата определений, полученные последовательно одним исполнителем, признаются достоверными (с 95%-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значения, определенного по номограмме (см. рис. 11.6).

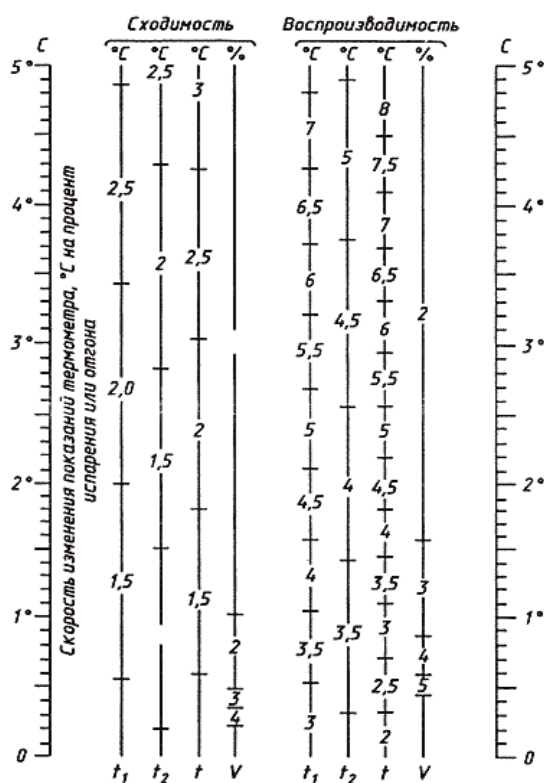


Рис. 11.6. Точность метода

t_1 - температура начала кипения, °С; t_2 - температура конца кипения или температура полного выкипания нефтепродукта, °С; t - температура при заданном проценте испарения или отгона, °С; V - процент испарения или отгона при заданной температуре

Воспроизводимость

Два результата испытания, полученные в двух разных лабораториях, признаются достоверными (с 95%-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значения, определенного по номограмме (см. рисунок 6).

Скорость изменения показания термометра в градусах Цельсия на процент испарения или процент отгона (см. примечание) в любой точке между температурами начала кипения и конца кипения или температурами начала кипения и полного выкипания, принимают за среднюю скорость

между двумя точками, равноотстоящими ниже или выше определяемой точки. Рассматриваемый интервал не должен превышать 10%-ного испарения или отгона в любом случае и не должен превышать 5%, если определяемая точка не входит в диапазон отгона или выпаривания 10-90%. Для температуры начала кипения и конца кипения или температуры полного выкипания скорость изменения показаний термометра принимают за среднюю скорость между крайними точками (начало и конец кипения). Значение не должно превышать 5% испарения или отгона.

Примечание - Скорость изменения показаний термометра C , °C/%, вычисляют по формуле

$$C = \frac{\Delta t}{V_4 - V_3}, \quad (24)$$

где $\Delta t = t_4 - t_3$ - повышение температуры в рассматриваемом интервале, °C;

V_3 - минимальный объем отгона или выпаривания в начале рассматриваемого интервала перегонки, %;

V_4 - максимальный объем отгона или выпаривания в конце рассматриваемого интервала перегонки, %;

t_3 - температура, при которой достигается минимальный объем отгона V_3 , °C;

t_4 - температура, при которой достигается максимальный объем отгона V_4 , °C.

Чтобы облегчить проведение горизонтальной линии через график на требуемом уровне любым удобным способом, на рисунке 6 левая и правая шкалы, характеризующие скорость изменения показаний термометра, идентичны. Отмечают точку пересечения этой линии с соответствующей шкалой. Участок, на котором происходит пересечение этой линии с вертикальными линиями, указывает на шкалы, соответствующие сходимости и воспроизводимости результатов.

Перегонка выполнена правильно, если результаты двух испытаний не превышают значений, полученных с помощью номограммы.

12. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Лабораторная работа описывает фотоколориметрический метод определения массовой концентрации железа в диапазоне от 0,01 до 0,10 г/дм³.

В зависимости от типа присадок предусмотрены следующие способы проведения испытаний:

А - определение массовой концентрации железа в бензине, содержащем ферроценовую присадку и не содержащем добавок аминного типа (АДА, N-ММА, экстралин и др.);

Б - определение массовой концентрации железа в бензине, содержащем добавку типа Феррада МАФ-К (ферроцены, N-ММА);

В - определение массовой концентрации железа в бензине, содержащем добавку МАФ-А (ферроцены, N-ММА, МТБЭ).

Сущность метода заключается в экстрагировании из бензина и минерализации железосодержащей присадки смесью серной кислоты и пероксида водорода и последующем фотоколориметрическом определении железа в виде комплекса с сульфосалициловой кислотой.

Перечень аппаратуры, материалов и реактивов

1. Спектрофотометр типа СФ или фотоколориметр типов КФК-2МП, ФЭК-М или другой с пределами измерения светопропускания от 100% до 5% (от 0 до 2 по шкале оптической плотности), с абсолютной погрешностью не более 1% и ценой деления по шкале пропускания 0,5%, обеспечивающий измерение оптической плотности в области (420±20) нм.

2. Весы аналитические с наибольшим пределом взвешивания 200 мг, с пределом допускаемой погрешности не более ±0,2 мг.

3. Электроплитка или песчаная баня.

4. Колбы конические КН-1-100-18.
5. Колбы мерные вместимостью 50, 100 и 1000 см³.
6. Пипетки 1-2-2-1, 1-2-2-5, 1-2-2-10.
7. Цилиндры мерные 2-25, 2-50 или 3-25, 3-50.
8. Кюветы для фотоколориметра с рабочей длиной стенки 30 мм.
9. Воронка типа ВД-1-100 ХС.
10. Стакан В-1-100 ТС или Н-1-100.
11. Кислота щавелевая, х.ч. или ч.д.а.
12. Натрий хлористый, х.ч.
13. Спирт этиловый ректификованный технический.
14. Вода дистиллированная, рН 5,4 ÷ 6,6.
15. Калий двуххромовокислый.
16. Кислота серная плотностью 1,84 г/ см³, х.ч.
17. Смесь хромовая (раствор калия двуххромовокислого с массовой долей 5% в серной кислоте плотностью 1,84 г/см³), приготовленная по ГОСТ 4517.
18. Раствор серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ в дистиллированной воде в соотношении 1:4 (по объему).
19. Кислота соляная, х.ч.
20. Кислота азотная, х.ч.
21. Кислота сульфосалициловая, х.ч., 10%-ный раствор.
22. Пероксид водорода, х.ч., 30%-ный раствор.
23. Аммиак водный, х.ч.
24. Железо особой чистоты, или квасцы железоммонийные, х.ч., или соль Мора, ч.д.а.
25. Бумажные фильтры "синяя лента".
26. Набор гирь.
27. Шкаф сушильный, обеспечивающий нагрев до температуры (105±5) °С.

Допускается применение аналогичных средств измерения, реактивов и аппаратуры по классу точности и чистоте не ниже предусмотренных

Порядок выполнения работы

Подготовка к испытанию

1. Стекланную лабораторную посуду, используемую для испытаний, обрабатывают хромовой смесью, промывают горячей водопроводной водой, дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу.

2. Спектрофотометр типа СФ или фотоэлектроколориметр подготавливают согласно инструкции по эксплуатации и устанавливают длину световой волны в области (420 ± 20) нм, отвечающую максимуму поглощения для исследуемых растворов.

3. Кюветы для фотоколориметра или спектрофотометра с рабочей длиной стенки 30 мм промывают дистиллированной водой, затем этиловым спиртом и сушат на воздухе. Заполняют кюветы дистиллированной водой и измеряют оптическую плотность относительно воздуха.

Две кюветы считают пригодными для работы в паре, если разность измеряемых значений оптической плотности не превышает 0,02. Для последующих измерений кюветы промывают дистиллированной водой, затем этиловым спиртом или ополаскивают изнутри исследуемым раствором.

2. Приготовление растворов железа

2.1 Приготовление раствора А

В стакан вместимостью 100 см^3 помещают $(0,1 \pm 0,0001)$ г железа (4.24) и 20 см^3 раствора серной кислоты (4.18). При небольшом подогреве на электроплитке растворяют железо в растворе кислоты, приливают 5 см^3 соляной кислоты, затем $3-5 \text{ см}^3$ азотной кислоты и охлаждают до комнатной температуры.

Стандартный раствор железа количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают.

В 1 см³ полученного раствора А содержится 0,1 мг железа.

2.2 Приготовление раствора А из солей железа

0,8640 г железоммонийных квасцов или 0,7021 г свежеперекристаллизованной соли Мора (в пересчете на 100%-ный реактив) помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в дистиллированной воде. Затем раствор подкисляют 5 см³ концентрированной серной кислоты, доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В 1 см³ полученного раствора А содержится 0,1 мг железа.

2.3 Приготовление раствора Б

10 см³ раствора А, приготовленного по 5.4.1, 5.4.2, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В 1 см³ раствора Б содержится 0,01 мг железа.

Раствор Б готовят непосредственно перед проведением градуировки спектрофотометра или фотоколориметра.

3. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 50 см³ помещают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 15,0; 20,0 см³ раствора Б, что соответствует 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,08; 0,10; 0,15; 0,20 мг железа.

В каждую колбу приливают по 10 см³ 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, затем раствор концентрированного аммиака до получения устойчивой желтой окраски, после чего добавляют небольшой избыток аммиака (1-2 см³), доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Ждут окончания выделения пузырьков газа.

На фотоколориметре в кюветах с рабочей длиной стенки 30 мм при длине световой волны в области (420 ± 20) нм измеряют оптическую плотность приготовленных градуировочных растворов. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

За значение оптической плотности раствора принимают среднеарифметическое двух последовательных измерений, расхождение между которыми не должно превышать значение, указанное в таблице 12.1

Таблица 12.1

Допускаемые расхождения значений оптической плотности, полученных в условиях двух последовательных измерений

Интервал значений оптической плотности	Допускаемое расхождение значений оптической плотности
0-0,1	0,003
0,1-0,2	0,01
0,2-0,4	0,02
0,4-0,6	0,04
0,6-0,8	0,06
0,8-1,0	0,08

На основании полученных результатов строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс значения массовой концентрации железа в растворах в мг, а на оси ординат - соответствующие им значения оптической плотности.

4. Приготовление экстрагирующего раствора (экстрагента)

Экстрагирующий раствор (экстрагент) содержит в 1 дм^3 3 моля серной кислоты и 1 моль пероксида водорода.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают приблизительно 50 см^3 дистиллированной воды, прибавляют 17 см^3 серной кислоты (плотность $1,84 \text{ г/см}^3$), охлаждают до комнатной температуры, добавляют $11,5 \text{ см}^3$ 30%-

ного пероксида водорода, перемешивают и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Экстрагирующий раствор сохраняет свои свойства в течение 1 недели со дня приготовления.

Проведение испытаний

1. Способ А

1.1. 20 см³ образца исследуемого бензина профильтровывают через бумажный фильтр "синяя лента". В коническую колбу вместимостью 100 см³ наливают из мерного цилиндра 10 см³ экстрагента и пипеткой, в соответствии с таблицей 12.2, вносят профильтрованный образец бензина.

Таблица 12.2

Объем пробы бензина, используемый для испытания

Предполагаемая массовая концентрация железа, г/дм ³	Объем образца бензина, см ³
До 0,015	4,0
От 0,015 до 0,025	2,0
От 0,025 до 0,060	1,0
Св. 0,060	0,5

1.2 Осторожно нагревают колбу на электроплитке или песчаной бане, перемешивают жидкость легким встряхиванием, не допуская бурного вскипания и разбрызгивания. Периодически подливают небольшие порции дистиллированной воды (2-3 см³), поддерживая слабое кипение. Добиваются полного удаления бензинового слоя (10-15 мин). При этом железо переходит в нижний слой - экстракт.

1.3 Экстракт охлаждают и переносят количественно из конической в мерную колбу вместимостью 50 см³. Прибавляют 10 см³ 10%-ного раствора

сульфосалициловой кислоты и затем, не допуская перегрева, порциями по 2-3 см³, концентрированный раствор аммиака до получения устойчивой желтой окраски, после чего добавляют небольшой избыток аммиака (1-2 см³) и охлаждают раствор до комнатной температуры, давая выход пузырькам газа. Доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают и выдерживают 10-15 мин.

1.4 Определяют оптическую плотность полученного раствора на спектрофотометре типа СФ или на фотоколориметре при длине световой волны в области (420±20) нм в кюветах с рабочей длиной стенки 30 мм. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

2. Способ Б

25 см³ исследуемого бензина помещают в делительную воронку и промывают 5-6 раз порциями по 25 см³ 1%-ной щавелевой кислоты, затем 1 раз дистиллированной водой. Продолжительность каждой промывки 2-3 мин.

В коническую колбу вместимостью 100 см³ наливают из мерного цилиндра 10 см³ экстрагента (5.6) и пипеткой, в соответствии с таблицей 2, вносят образец промытого бензина.

Далее испытание проводят по 1.2-1.4.

3. Способ В

25 см³ исследуемого бензина заливают в делительную воронку и промывают 5-6 раз порциями по 25 см³ насыщенного раствора NaCl, содержащего 1% (по массе) щавелевой кислоты, затем 1 раз дистиллированной водой. Продолжительность каждой промывки 2-3 мин.

В коническую колбу вместимостью 100 см³ наливают из мерного цилиндра 10 см³ экстрагента и пипеткой, в соответствии с таблицей 2, вносят пробу промытого бензина.

Далее испытание проводят по 1.2-1.4.

Проведение расчетов

Рассчитывают массовую концентрацию железа в бензине C , мг/см³, по формуле

$$C = \frac{m}{V}, \quad (25)$$

где m - масса железа в колориметрируемом растворе, найденная по градуировочному графику, мг;

V - объем пробы бензина, взятый для анализа, см³.

Записывают результат, выраженный в мг/дм³.

За результат испытаний принимают среднеарифметическое двух последовательных измерений (двух единичных результатов).

Допустимые расхождения параллельных определений

1. **Повторяемость** (сходимость): Степень близости друг к другу независимых результатов испытаний, полученных одним и тем же методом на идентичном материале в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования в пределах короткого промежутка времени.

Предел повторяемости (сходимости) r .

Абсолютное значение разности двух единичных результатов испытаний, полученных в условиях повторяемости с доверительной вероятностью 95%, составляет 0,003 г/дм³.

2. **Воспроизводимость**: Степень близости друг к другу независимых результатов испытаний, полученных одним и тем же методом на идентичном материале в разных лабораториях, разными операторами, с использованием различного оборудования.

Предел воспроизводимости R .

Абсолютное значение разности двух результатов испытаний, полученных в условиях воспроизводимости с доверительной вероятностью 95%, составляет 0,005 г/дм³.

Контрольные вопросы

- 1 Что такое октановое число?
- 2 Что характеризует показатель октановое число?
- 3 Что называют чувствительностью бензина?
- 4 Чем определяется детонационная стойкость бензинов?
- 5 В чем заключается сущность метода определения октанового числа моторным методом?
- 6 На каком оборудовании определяют октановое число?
- 10 В чем заключается сущность метода определения октанового числа исследовательским методом ?
- 11 На каком оборудовании определяют октановое число?
- 12 Что такое фактические смолы?
- 13 Что такое непромытые смолы?
- 14 На что влияет повышенное содержание смолистых веществ?
- 15 В чем заключается сущность метода определения смол?
- 16 Порядок подготовки стаканов для определения смол?
- 17 Что такое индукционный период?
- 18 Что характеризует индукционный период бензинов?
- 19 Как различаются бензины разных технологических процессов по индукционному периоду?
- 20 В чем заключается сущность метода определения индукционного периода?
- 21 На что влияет содержание серы в нефтепродуктах ?
- 22 В чем заключается метод определения массовой доли серы?
- 23 Какие энергодисперсионные рентгеновские флуоресцентные анализаторы используют для определения массовой доли серы?
- 24 Порядок работы на энергодисперсионном рентгеновском флуоресцентном анализаторе?

- 25 Для чего вводят в бензины бензол и ароматические углеводороды?
- 26 Основные причины ограничения концентрации бензола и ароматических углеводородов?
- 27 В чем заключается сущность определения индивидуального и группового углеводородного состава бензинов?
- 28 Что такое коррозия?
- 29 Какие корродирующие вещества влияют на коррозионный износ двигателя?
- 30 Какие требования к размерам медных пластинок и как их подготавливают?
- 31 Что такое плотность вещества?
- 32 Формула для расчета плотности. В каких единицах измеряется плотность?
- 33 От чего зависит плотность и как изменяется плотность?
- 34 Что такое ареометр? Виды ареометров, используемые для определения плотности нефтепродуктов.
- 35 В чем заключается сущность метода определения плотности?
- 36 Что такое давление насыщенных паров?
- 37 Что характеризует показатель давление насыщенных паров?
- 38 В чем заключается сущность метода определения давления насыщенных паров?
- 39 Порядок подготовки жидкостной и воздушной камеры?
- 40 Порядок подготовки испытуемого образца?
- 41 Что такое температура начала кипения и конца кипения, температура конца перегонки (выпаривания)?
- 42 Что такое объем отогнанного продукта, отгон (выход), восстановленный общий отгон, потери, остаток?
- 43 Что характеризует показатель фракционный состав?
- 44 В чем заключается сущность метода определения фракционного

состава?

- 45 На что влияют определяемые точки (объем выпаривания при 70, 100 и 150°C) при фракционном составе бензинов?
- 46 В каком качестве в бензинах применяют железо?
- 47 На что влияет наличие металлосодержащих присадок в бензинах?
- 48 В чем заключается сущность определения содержания железа?

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 ГОСТ 511-82 Топливо для двигателей. Моторный метод определения октанового числа.
- 2 ГОСТ 988-89 Жидкость этиловая. Технические условия.
- 3 ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия.
- 4 ГОСТ 2517-85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб.
- 5 ГОСТ 5789-78 Реактивы. Толуол. Технические условия.
- 6 ГОСТ 12433-83. Изооктаны эталонные. Технические условия.
- 7 ГОСТ 20292-74 Приборы мерные лабораторные стеклянные. Бюретки, пипетки. Технические условия.
- 8 ГОСТ 25828-83 Гептан нормальный эталонный. Технические условия.
- 9 ГОСТ 8226-82 Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа.
- 10 ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия.
- 11 ГОСТ 29251 Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования.
- 12 ГОСТ 28828-90 Бензины. Метод определения свинца.
- 13 ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия.
- 14 ГОСТ 3760-79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия.
- 15 ГОСТ 4202-75 Реактивы. Калий йодноватокислый. Технические условия.
- 16 ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия.
- 17 ГОСТ 4212-76 Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа.
- 18 ГОСТ 4220-75 Реактивы. Калий двуххромовокислый. Технические условия.

- условия.
- 19 ГОСТ 4232-74 Реактивы. Калий йодистый. Технические условия.
 - 20 ГОСТ 4236-77 Реактивы. Свинец (II) азотнокислый. Технические условия.
 - 21 ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия.
 - 22 ГОСТ 14261-77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия.
 - 23 ГОСТ 14261-77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия.
 - 24 ГОСТ 14710-78. Тoluол нефтяной. Технические условия.
 - 25 ГОСТ 18300-87 Спирт этиловый ректификованный технический. технические условия.
 - 26 ГОСТ 22180-76 Реактивы. Кислота щавелевая. Технические условия.
 - 27 ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторное стеклянное. типы, основные параметры и размеры.
 - 28 ГОСТ 1567-97 Нефтепродукты. Бензины автомобильные и топлива авиационные. Метод определения смол выпариванием струей.
 - 29 ГОСТ 400-80 Термометры стеклянные для испытаний нефтепродуктов. Технические условия.
 - 30 ГОСТ 2603-79 Ацетон. Технические условия.
 - 31 ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия.
 - 32 ГОСТ 29169-91 Лабораторная посуда стеклянная. Пипетки с одной меткой.
 - 33 ИСО 6353-2-1983 Реактивы для химического анализа. Часть 2. Спецификация. Первая серия.
 - 34 ИСО 6353-3-1987 Реактивы для химического анализа. Часть 3. Спецификация. Вторая серия.
 - 35 ИСО 3696-1987 Вода для применения в аналитической лаборатории.

- Спецификация и методы испытания (сорт 3).
- 36 ИСО 4788-1980 Лабораторная стеклянная посуда. Мерные цилиндры
- 37 ИСО 3170-1988 Жидкости нефтяные. Отбор проб вручную.
- 38 ИСО 3171-1988 Жидкости нефтяные. Автоматический отбор проб из трубопровода.
- 39 ГОСТ 4039-88 Бензины автомобильные. Методы определения индукционного периода.
- 40 ГОСТ 215-70. Термометры ртутные стеклянные лабораторные. Технические условия.
- 41 ГОСТ 443-76 Нефрасы С2-80/120 и С3-80/120. Технические условия.
- 42 ГОСТ 2768-84 Ацетон технический. Технические условия.
- 43 ГОСТ 6823-2000 Глицерин натуральный сырой. Общие технические условия.
- 44 ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.
- 45 ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия.
- 46 ГОСТ 22867-77 Реактив. Аммоний азотнокислый. Технические условия.
- 47 ГОСТ Р 51947-2002 Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии
- 48 Analar Standards for Laboratory U.K., Chemicals” BDH Ltd., Poole, Dorset; United States Pharmacopeia, and National Formulary, U.S. Pharmacopeial Convention, 1 nc., (USPC), Rockville, MD
- 49 АСТМ Д 3120 Определение следовых количеств серы в светлых жидких нефтяных углеводородах методом окислительной микрокулонометрии¹⁾.
- 50 АСТМ Д 4057 Руководство по ручному отбору проб нефти и нефтепродуктов

- 51 ASTM Д 4177 Руководство по автоматическому отбору проб нефти и нефтепродуктов¹⁾
- 52 ASTM Е 29 Руководство по применению значимых цифр в данных испытаниях для определения соответствия со спецификациями²⁾
- 53 ASTM М 17 Руководство по представлению анализа данных и контрольных диаграмм. Раздел 5, контрольная диаграмма для индивидуального пользования
- 54 ГОСТ Р 52714-2007 Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии
- 55 ГОСТ 12.0.004-90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.
- 56 ASTM Д 3700:2004 Руководство по отбору проб, содержащих жидкие углеводороды, с использованием цилиндра с плавающим поршнем
- ASTM Д 4057:95 (2000) Руководство по ручному отбору проб нефти и нефтепродуктов
- 57 ГОСТ 6321-92 Топливо для двигателей. Метод испытания на медной пластинке.
- 58 ГОСТ 859-2001. Медь. Марки.
- 59 ГОСТ 3647-80 Материалы шлифовальные. Классификация. Зернистость и зерновой состав. Методы контроля.
- 60 ГОСТ 4095-75 Изоктан технический. Технические условия.
- 61 ГОСТ 6456-82 Шкурка шлифовальная бумажная. Технические условия.
- 62 ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия.
- 63 ГОСТ 9871-75 Термометры стеклянные ртутные электроконтактные и терморегуляторы. Технические условия.

- 64 ГОСТ 18300-72. Спирт этиловый ректифицированный технический. Технические условия.
- 65 ТУ 25-2021.003-88 Термометры ртутные стеклянные лабораторные. Технические условия.
- 66 ГОСТ 3900-85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.
- 67 МС ИСО 91/1-82 ИСО 91/1-82 Таблицы пересчета измерений нефти и нефтепродуктов. Часть 1. Таблицы, основанные на стандартных температурах 15 °С и 60 °F.
- 68 ГОСТ 18481-81 Ареометры и цилиндры стеклянные. Технические условия.
- 69 ГОСТ 1756-2000 Определение давления насыщенных паров.
- 70 ГСО 4093-87-4096-87 “Государственные стандартные образцы давления насыщенных паров”.
- 71 ТУ 25.05.2185-77 “Аппарат ЛДП. Технические условия”.
- 72 ТУ 92-07.887.019-90 “Термометры стеклянные для испытания нефтепродуктов. Технические условия”.
- 73 ГОСТ 2177-99 Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава.
- 74 ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия.
- 75 Е1-83 Спецификация термометров ASTM.
- 76 ТУ 38.110266-85 Аппарат для разгонки нефтепродуктов. Технические условия.
- 77 ТУ 92.887019-90 Термометры стеклянные для испытания нефтепродуктов. Технические условия.
- 78 ГОСТ Р 52530-2006 Бензины автомобильные. Фотоколориметрический метод определения железа.
- 79 ГОСТ 4517-87 Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе.

Учебное издание

Гайнуллин Василь Ильясович

Валиев Динар Зиннурович

**СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ
АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ**

Дизайн обложки

Подписано в печать _____

Бумага офсетная. Печать цифровая.

Формат 60x84 1/16. Гарнитура «Times New Roman». Усл. печ. л. .

Тираж экз. Заказ

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии Издательства Казанского университета

420008, г. Казань, ул. Профессора Нужи́на, 1/37
тел. (843) 233-73-59, 233-73-28