ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ЕН 14106— 2009

Производные жиров и масел. Метиловые эфиры жирных кислот (FAME)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНОГО ГЛИЦЕРИНА

EN 14106:2003
Fat and oil derivatives — Fatty acid methyl esters (FAME) — Determination of free glycerol content
(IDT)

Издание официальное

БЗ 12—2009/923

Москва
Стандартинформ
2010

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 15 декабря 2009 г. № 1149-ст

4 Настоящий стандарт идентичен европейскому региональному стандарту ЕН 14106:2003 «Производные жиров и масел. Метиловые эфиры жирных кислот (FAME). Определение содержания свободного глицерина» (EN 14106:2003 «Fat and oil derivatives — Fatty acid methyl esters (FAME) — Determination of free glycerol content»).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочного европейского регионального стандарта соответствующий ему национальный стандарт Российской Федерации, сведения о котором приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2010

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Термины и определения . . . 1
4 Сущность метода . . . 1
5 Реактивы . . . 2
6 Аппаратура . . . 2
7 Отбор проб . . . 2
8 Подготовка испытуемого образца . . . 3
9 Проведение испытания . . . 3
10 Обработка результатов . . . 4
11 Прецизионность . . . 4
12 Протокол испытаний . . . 5
Приложение А (справочное) Результаты межлабораторных испытаний . . . 6
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных европейских региональных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации . . . 6
Библиография . . . 7

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Производные жиров и масел. Метиловые эфиры жирных кислот (FAME)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНОГО ГЛИЦЕРИНА

Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of free glycerol content

Дата введения — 2011—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на метиловые эфиры жирных кислот (FAME) и устанавливает газохроматографический метод определения содержания свободного глицерина в диапазоне от 0,005 % до 0,070 %.

Основной целью настоящего метода определения является оценка качества FAME через содержание побочных продуктов трансэтерификации, таких как глицерин, концентрация которых может повлиять на характеристики топлива.

Предупреждение — Применение настоящего стандарта может быть связано с использованием опасных материалов, операций и оборудования. Настоящий стандарт не ставит своей целью решить все вопросы безопасности, связанные с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за обеспечение соответствующих мер безопасности и охраны здоровья, а также за определение и учет законодательных ограничений до его применения.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использована нормативная ссылка на следующий европейский региональный стандарт:

ЕН ИСО 661 Животные и растительные жиры и масла. Приготовление испытуемой пробы (ИСО 661:1989) (EN ISO 661, Animal and vegetable fats and oils — Preparation of test sample)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применен следующий термин с соответствующим определением:

3.1 **содержание свободного глицерина** (free glycerol content): Глицерин, остающийся в FAME после реакции трансэтерификации растительного масла и отделения полученного таким образом глицерина.

4 Сущность метода

К известному количеству образца добавляют этиловый спирт, воду, гексан и известное количество внутреннего стандарта. Добавление этих веществ приводит к образованию двух фаз, в нижнюю фазу количественно переходит свободный глицерин.

Издание официальное

5 Реактивы

Используют только реактивы признанного аналитического класса, если нет иных указаний.

5.1 Гексан.

5.2 1,4-Бутандиол с массовой долей основного вещества не менее 99,0 %.

5.3 Этиловый спирт с массовой долей основного вещества не менее 95,0 %.

5.4 Муравьиная кислота с массовой долей основного вещества не менее 99,0 %.

5.5 Глицерин с массовой долей основного вещества не менее 99,0 %.

5.6 Газ-носитель, гелий, класс GLC.

5.7 Вспомогательные газы:

- водород чистотой не менее 99 %, свободный от влаги и органических соединений;
- воздух, свободный от органических соединений.

5.8 Раствор внутреннего стандарта

Помещают 80 мг 1,4-бутандиола с точностью ± 0,0001 г в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Растворяют в нескольких кубических сантиметрах дистиллированной воды, добавляют 1 $см^3$ муравьиной кислоты и доливают до метки дистиллированной водой.

Приготовленный таким образом раствор стабилен в течение 24 ч при хранении при температуре окружающей среды.

6 Аппаратура

6.1 Газовый хроматограф, снабженный следующими устройствами.

6.1.1 Термостат для колонки, обеспечивающий поддержание установленной температуры с точностью ± 1 °С.

6.1.2 Термостатическое отверстие для ввода пробы — для капиллярной колонки, в режиме разъемный/неразъемный — для насадочной колонки.

6.1.3 Пламенно-ионизационный детектор (ПИД) или устройство конвертер/усилитель.

6.1.4 Регистратор/интегратор, способный работать с конвертером/усилителем с максимальным временем срабатывания 1 с и переменной скоростью диаграммы.

6.1.5 Капиллярная колонка типа Pora PLOT Q длиной 10 м, диаметром 0,32 мм, толщиной пленки 10 мкм (см. примечание) или насадочная колонка диаметром 4 мкм, длиной 1 м, заполненная Chromosorb 101.

Примечание — Отмечены некоторые проблемы и различия в работе капиллярных колонок от различных поставщиков. Допускается применение капиллярных колонок, покрытых FFAP (фазой, свободной от жирных кислот) или фазами полиэтиленгликоля взамен предложенной стационарной фазы. Тем не менее, колонку следует выбирать по следующим критериям:

- разделение между пиками глицерина и внутреннего стандарта должно быть полным (нулевая линия близка к нулю между двумя пиками);
- время анализа не должно превышать 15 мин,
- непригодны колонки с коэффициентом чувствительности для глицерина более 2,5, рассчитываемым по 9.3.

6.1.6 Регуляторы расхода газа-носителя и вспомогательных газов.

6.2 Микрошприц для газовой хроматографии объемом 5 или 10 мкл.

6.3 Мерные колбы вместимостью 50 и 100 $см^3$.

6.4 Прецизионные пипетки с двумя метками вместимостью 1 $см^3$.

6.5 Мерные пипетки вместимостью 5 $см^3$.

6.6 Аналитические весы с точностью взвешивания ± 0,0001 г.

6.7 Стеклянные конические испытательные пробирки вместимостью 10 $см^3$.

6.8 Центрифуга, способная работать со скоростью 2000 об/мин.

7 Отбор проб

Отбор проб не является частью метода настоящего стандарта. Метод рекомендуемого отбора проб приведен в стандарте [1].

Процедуру отбора проб следует проводить с учетом того, что свободный глицерин, содержащийся в FAME, по химическим свойствам близок к стеклу.

8 Подготовка испытуемого образца

Испытуемый образец готовят в соответствии с ЕН ИСО 661. Испытуемый образец нельзя нагревать и/или фильтровать.

9 Проведение испытания

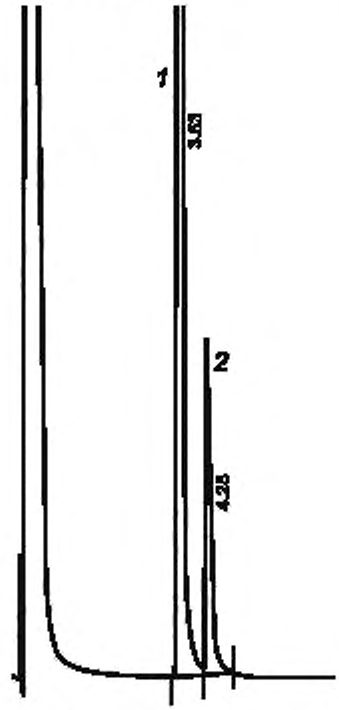
9.1 Условия газовой хроматографии

Наиболее приемлемыми являются следующие условия:
Общие рабочие условия:
- температура термостата — 210 °С;
- температура инжектора — 230 °С;
- температура детектора — 250 °С;
- отношение сброса — приблизительно 50:1;
- поток газа-носителя — от 1 до 2 $см^3$/мин.

Условия для насадочной колонки:
- температура термостата — 200 °С,
- температура инжектора — 230 °С,
- температура детектора — 250 °С,
- поток газа-носителя — от 20 до 30 $см^3$/мин.

9.2 Идентификация пиков

Идентификации пиков внутреннего стандарта и глицерина можно добиться сравнением времени удерживания подходящих стандартов, анализируемых в тех же самых аналитических условиях. На рисунке 1 приведена наглядная хроматограмма.



1 — 1,4-бутандиол; 2 — глицерин

Рисунок 1 — Хроматограмма раствора для определения коэффициента чувствительности. Определение содержания свободного глицерина

9.3 Определение коэффициента чувствительности

Взвешивают приблизительно (100,0 ± 0,1) мг глицерина и (100,0 ± 0,1) мг 1,4-бутандиола в мерной колбе вместимостью 100 см^3, растворяют в 50 см^3 этилового спирта (5.3) и доливают водой до метки. Учитывают нагревание и уменьшение объема в результате смешивания воды и спирта. Чтобы рассчитать коэффициент чувствительности, в хроматограф впрыскивают не менее трех раз по 1 мкл этого раствора в вышеуказанных условиях.

Раствор стабилен в течение нескольких недель даже при хранении при комнатной температуре. Используя полученные хроматограммы, рассчитывают по следующей формуле коэффициент чувствительности F_r

$$F_r = \frac{A_1 / M_1}{A_2 / M_2}, \quad (1)$$

где A_1 — площадь пика внутреннего стандарта;

M_1 — масса 1,4-бутандиола в растворе для определения коэффициента чувствительности, мг;

A_2 — площадь пика глицерина;

M_2 — масса глицерина в растворе для определения коэффициента чувствительности, мг.

Коэффициент чувствительности F_r, рассчитываемый по формуле (1), должен быть не более 2,5 (см. примечание к 6.1.5).

9.4 Количественный анализ образца

9.4.1 Подготовка образца

Взвешивают приблизительно (3,5000 ± 0,0001) г образца (соответствует приблизительно 4 см^3) в испытательной пробирке вместимостью 10 см^3. Добавляют 1 см^3 этилового спирта (5.3) и слегка встряхивают для перемешивания. Добавляют точно 1 см^3 раствора внутреннего стандарта (5.8) и 4 см^3 гексана. Пробирку плотно закрывают пробкой и энергично встряхивают в течение 5 мин. Образец центрифугируют в течение 15 мин. Для газохроматографического анализа используют нижнюю фазу.

9.4.2 Газохроматографический анализ

Берут газохроматографическим шприцем приблизительно 1 мкл нижней фазы и выпускают достаточно воздуха, чтобы опорожнить иглу (прием «горячей иглы»). Корпус и иглу шприца тщательно очищают бумажным полотенцем.

Вводят иглу сквозь мембрану отверстия для впрыскивания, ожидают 5 с и затем быстро, в течение 5 с вводят образец. Момент впрыскивания отмечают на хроматограмме. После полного получения пика глицерина продолжают элюирование несколько минут.

10 Обработка результатов

Рассчитывают, используя интегратор, площади пиков, относящихся к исследуемому образцу. Массовую долю свободного глицерина в образце X, % масс., рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(A_2 / A_1) F_r m_1}{m} 100, \quad (2)$$

где A_2 — площадь пика глицерина;

A_1 — площадь пика внутреннего стандарта;

F_r — коэффициент чувствительности;

m_1 — масса внутреннего стандарта в образце, мг;

m — масса образца, мг.

Результат округляют до двух значащих цифр.

11 Прецизионность

11.1 Межлабораторные испытания

Подробности межлабораторных испытаний приведены в приложении А. Значения, полученные в результате этих испытаний, нельзя применять к другим диапазонам концентраций и матрицам.

11.2 Повторяемость

Расхождение между двумя результатами, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре в постоянных рабочих условиях на одном и том же образце, может превышать предел

повторяемости *r*, рассчитанный по формуле , приведенной в таблице 1, только в одном случае из двадцати.

11.3 Воспроизводимость

Абсолютное расхождение между двумя независимыми единичными результатами испытания, полученными двумя разными операторами, работающими в разных лабораториях, при использовании одного и того же метода на идентичном испытуемом материале в короткий промежуток времени, может превышать предел воспроизводимости *R*, рассчитанный по формуле, приведенной в таблице 1, только в одном случае из двадцати.

Таблица 1 — Пределы повторяемости и воспроизводимости (*r* и *R*)

Образец	Повторяемость	Воспроизводимость
Свободный глицерин в FAME, % масс.	$r = 0,4664X - 0,0012$	$R = 0,7812X + 0,0032$
Примечание — *X* соответствует значению концентрации свободного глицерина.		

12 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен включать:

- всю информацию, необходимую для полной идентификации образца;
- используемый метод отбора проб, если он известен;
- используемый метод испытания со ссылками на настоящий стандарт;
- подробности операции, не описанные в настоящем стандарте или считаемые незначительными, а также любых случайностей, которые могут повлиять на результаты испытаний;
- полученные результаты испытаний или, если определена повторяемость, то полученный конечный результат.

Приложение А
(справочное)

Результаты межлабораторных испытаний

Объединенные испытания, включающие 7 лабораторий в 5 странах, проводились на 5 образцах:

Образец 1: FAME, полученный из подсолнечного масла;

Образец 2: FAME, полученный из рапсового масла;

Образец 3: FAME, полученный из смеси 75 % рапсового и 25 % подсолнечного масел;

Образец 4: FAME, полученный из рапсового масла;

Образец 5: FAME, полученный из смеси 25 % рапсового и 75 % подсолнечного масел.

Испытания позволили получить результаты, которые были подвергнуты статистическому анализу в соответствии со стандартом [2] для получения данных прецизионности, приведенных в таблице А.1.

Таблица А.1

Образец	1	2	3	4	5
Количество участвующих лабораторий	7	7	7	7	7
Количество участвующих лабораторий после исключения выпадающих результатов	6	6	6	6	6
Среднее значение, % масс.	0,018	0,014	0,032	0,001	0,048
Повторяемость стандартного отклонения, % масс.	0,001	0,001	0,005	0,000	0,006
Воспроизводимость стандартного отклонения, % масс.	0,003	0,004	0,007	0,002	0,012
Предел повторяемости, % масс.	0,004	0,004	0,018	0,001	0,020
Предел воспроизводимости, % масс.	0,011	0,015	0,025	0,006	0,042

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных европейских региональных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного европейского регионального стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ЕН ИСО 661	—	*

* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного европейского регионального стандарта. Перевод данного европейского регионального стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

Библиография

[1] EN ISO 5555, Animal and vegetable fats and oils — Sampling. (ЕН ИСО 5555, Животные и растительные жиры и масла. Отбор проб)* (ISO 5555:2001)

[2] EN ISO 4259, Petroleum products — Determination and application of precision data in relation to methods of test. (ЕН ИСО 4259, Нефтепродукты. Определение и применение данных прецизионности в отношении методов испытания)* (ISO 4259:1992/Cor 1:1993)

* Официальный перевод данного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

УДК 662.753.1:006.354 ОКС 67.200.10 75.080 Б29 ОКСТУ 0209

Ключевые слова: производные жиров и масел, метиловые эфиры жирных кислот (FAME), содержание глицерина, газовая хроматография

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *М.В. Бучная*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 01.04.2010. Подписано в печать 16.04.2010. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,75. Тираж 171 экз. Зак. 313.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru