ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 54287— 2010

ТОПЛИВО ЭТАНОЛЬНОЕ

Определение общего и потенциального содержания неорганических сульфатов и общего содержания неорганических хлоридов методом ионной хроматографии с использованием водного впрыска образца

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Управлением технического регулирования и стандартизации Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 24 декабря 2010 г. № 1124-ст

4 Настоящий стандарт идентичен стандарту АСТМ Д 7328—07 «Стандартный метод определения общего и потенциального неорганического сульфата и общего неорганического хлорида в топливном этаноле ионной хроматографией с использованием водного впрыска образца» (ASTM D 7328—07 «Standard test method for determination of total and potential inorganic sulfate and total inorganic chloride in fuel ethanol by ion chromatography using aqueous sample injection», IDT).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта АСТМ для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (пункт 3.5).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных стандартов соответствующие им национальные и межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

6 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Август 2019 г.

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «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 (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, оформление, 2012, 2019

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 . . . 2
4 Сущность метода . . . 2
5 Назначение и применение . . . 2
6 Мешающие факторы . . . 3
7 Аппаратура . . . 3
8 Реактивы . . . 4
9 Приготовление стандартных растворов . . . 5
10 Калибровка . . . 6
11 Проведение испытаний . . . 8
12 Обработка результатов . . . 9
13 Отчет . . . 9
14 Управление качеством (QC) . . . 10
15 Прецизионность и отклонение . . . 10
Приложение X1 (справочное) Контроль качества (QC) . . . 13
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных стандартов национальным и межгосударственным стандартам . . . 14

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ТОПЛИВО ЭТАНОЛЬНОЕ

Определение общего и потенциального содержания неорганических сульфатов и общего содержания неорганических хлоридов методом ионной хроматографии с использованием водного впрыска образца

Fuel ethanol. Determination of total and potential inorganic sulfates and total inorganic chlorides by method of ion chromatography using aqueous sample injection

Дата введения — 2012—07—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения общего и потенциального содержания неорганических сульфатов и общего содержания неорганических хлоридов ионной хроматографией в водном и безводном денатурированном этаноле, который применяют в качестве моторного топлива.

Метод предназначен для анализа проб этанола, содержащих от 0,55 до 20,00 мг/кг общих неорганических сульфатов, от 4,0 до 20,0 мг/кг потенциальных неорганических сульфатов и от 0,75 до 50 мг/кг неорганических хлоридов.

1.2 В настоящем стандарте все значения приведены в единицах измерения СИ.

1.3 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил по технике безопасности и охране здоровья, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием. Для обеспечения безопасности необходимо пользоваться имеющимися перечнями данных об опасности веществ, реактивов и материалов.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты[1)]. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта, для недатированных — последнее издание (включая все изменения).

ASTM D 1193, Specification for reagent water (Технические условия на реактив — воду)

ASTM D 4052, Test method for density and relative density of liquids by digital density meter (Метод определения плотности и относительной плотности жидкостей с помощью электронного плотномера)

ASTM D 4057, Practice for manual sampling of petroleum and petroleum products (Руководство по ручному отбору проб нефти и нефтепродуктов)

ASTM D 4177, Practice for automatic sampling of petroleum and petroleum products (Руководство по автоматическому отбору проб нефти и нефтепродуктов)

ASTM D 5827, Test method for analysis of engine coolant for chloride and other anions by ion chromatography (Анализ охлаждающей жидкости двигателя на хлорид и другие анионы методом ионной хроматографии)

ASTM D 6299, Practice for applying statistical quality assurance techniques to evaluate analytical measurement system performance (Руководство для применения статистических методов обеспечения качества при оценке характеристик системы аналитических измерений)

[1)] Для уточнения ссылок на стандарты ASTM используйте сайт ASTM www.asgost.e-ecolog.ru з Службу поддержки клиентов ASTM: gost.e-ecolog.ru формационном томе Ежегодного сборника стандартов (Annual Book of ASTM Standards) обращайтесь к странице Сводка документов стандартов на странице сайта.

Издание официальное

ASTM D 6792, Guide for quality system in petroleum products and lubricants testing laboratories (Системы качества в испытательных лабораториях нефтепродуктов и смазочных материалов)

ASTM D 7318, Test method for total inorganic sulfate in ethanol by potentiometric titration (Метод определения общего неорганического сульфата в этаноле с помощью потенциометрического титрования)

ASTM D 7319, Standard test method for determination for total and potential sulfate and inorganic chloride in fuel ethanol by direct injection suppressed ion chromatography (Стандартный метод определения общего и потенциального сульфата и неорганического хлорида в топливном этаноле ионной хроматографией прямым вводом и подавлением ионов)

ISO/CEN 15492, Ethanol as a blending component for petrol — Determination of inorganic chloride — Ion chromatography method (Этанол в качестве компонента смешения для нефтепродуктов. Определение неорганических хлоридов. Метод ионной хроматографии)[1)]

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **неорганический хлорид** (inorganic chloride): Хлорид, который представляет собой соляную кислоту, ионные соли этой кислоты или их смеси.

3.2 **неорганический сульфат** (inorganic sulfate): Сульфатсодержащее соединение, которое представляет собой серную кислоту, ионные соли этой кислоты или их смеси.

3.3 **потенциальный сульфат** (potential sulfate): Общая сера, присутствующая в пробе, которая будет окисляться до неорганических сульфатов в присутствии окислителя.

3.4 **общий сульфат** (total sulfate): Соединение, содержащее неорганический сульфат, представленное в пробе во время анализа, без обработки окислителем.

4 Сущность метода

4.1 Для определения общего содержания сульфатов и хлоридов небольшой объем пробы испаряют досуха и восстанавливают до начального объема пробы деионизированной водой, а затем вводят в ионный хроматограф, состоящий из ионообменной колонки, устройства для подавления ионов и детектора проводимости.

Для определения потенциальных сульфатов небольшой объем пробы испаряют досуха и восстанавливают до начального объема пробы раствором 0,90%-ной перекиси водорода в воде, а затем вводят в ионный хроматограф. Ионы разделяются на основе их сродства к центрам ионного обмена на ионите при соответствующем сродстве ионита для данного элюента (растворителя). Устройство для подавления ионов увеличивает чувствительность метода анализа как за счет увеличения проводимости анализируемого вещества, так и за счет уменьшения проводимости элюента. С его помощью элюент и анализируемое вещество также превращаются в соответствующие водородные формы кислот. Анионы в водной пробе количественно определяют путем интегрирования их сигналов, а их содержание определяют по калибровочной кривой, полученной методом внешнего стандарта. Содержание каждого иона рассчитывают в миллиграммах на кубический дециметр. Стандарты для калибровки готовят из соответствующих солей, растворенных в воде. Общее и потенциальное содержание сульфатов и хлоридов может быть пересчитано в миллиграммы на килограмм после измерения плотности первоначальной пробы.

4.2 Аналогичные методы определения хлоридов и сульфатов изложены в АСТМ Д 5827, ИСО/СЕН 15492 и АСТМ Д 7319, применяемых для этанола с использованием ионной хроматографии с прямым вводом, в АСТМ Д 7318 — для сульфатов при потенциометрическом титровании свинцом.

5 Назначение и применение

5.1 Сульфаты и хлориды могут быть обнаружены в отложениях, забивающих фильтр, и в отложениях топливного инжектора. Возможность использования компонентов топлива и готовых топлив зависит от содержания сульфатов и хлоридов.

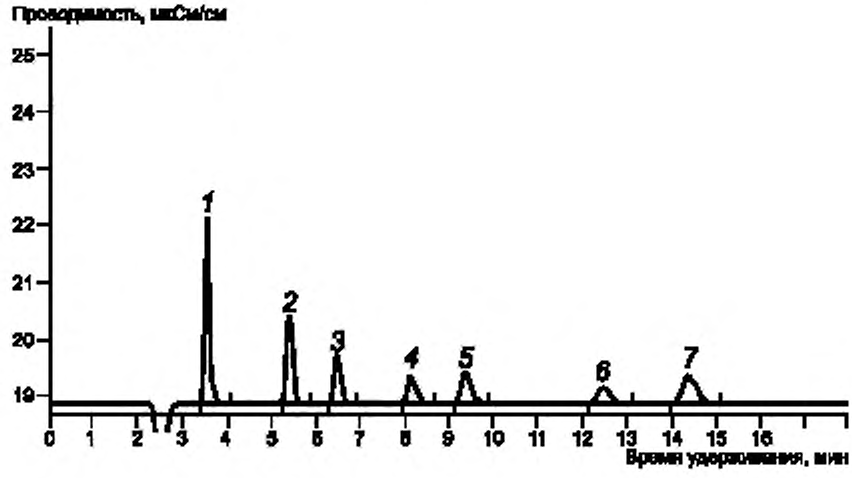
[1)] Настоящий метод испытаний находится под юрисдикцией Комитета АСТМ Д02 по нефтепродуктам и смазочным материалам и под контролем Подкомитета Д02.03 по элементному анализу.

5.2 Общее и потенциальное содержание сульфатов, а также общее содержание хлоридов, определяемые настоящим методом, можно использовать для оценки пригодности компонентов бензина в качестве топлива для автомобильных двигателей внутреннего сгорания.

6 Мешающие факторы

6.1 Мешающее действие могут оказать вещества с близкими значениями времени удерживания в ионной хроматографии, в особенности если они находятся в больших концентрациях по сравнению с определяемым веществом. Разбавление пробы используют для снижения или улучшения разрешения от наиболее сильно перекрывающихся пиков.

6.2 Провал нулевой линии на хроматограмме из-за выделения воды (мертвый объем системы — отрицательный пик, показанный на рисунке 1) может вызвать помехи в работе некоторых интеграторов. Обычно при определении хлоридов и сульфатов провал нулевой линии из-за воды не может вызывать трудностей, поскольку пики хлоридов и сульфатов выходят значительно позже отрицательного пика воды.



1 — фторид; *2* — хлорид, *3* — нитрит; *4* — бромид; *5* — нитрат, *6* — фосфат; *7* — сульфат

Рисунок 1 — Типовая хроматограмма ионов раствора, содержащая 1 мг/дм^3 различных анионов в воде

6.3 Для установленных следовых количеств хлоридов и сульфатов, определяемых настоящим методом, помехи в работе хроматографа могут быть вызваны загрязнением изделий из стекла, элюента, реактивов и т. п. Следует соблюдать особую осторожность, чтобы максимально снизить загрязнения. Для предотвращения загрязнения пробы рекомендуется использовать неопудренные перчатки.

7 Аппаратура

7.1 Весы аналитические с пределом взвешивания до 2000 г, с точностью взвешивания до 0,01 г.

7.1.1 Весы аналитические с пределом взвешивания до 100 г, с точностью взвешивания до 0,0001 г.

7.2 Шкаф сушильный для сушки сульфата натрия и хлорида натрия, обеспечивающий температуру (110 ± 5) °С.

7.3 Эксикатор, содержащий свежий активированный силикагель (или равноценный осушитель), с индикатором содержания влаги.

7.4 Пипетки или измерительные средства для переноса жидкости, соответствующие классу А для стеклянных пипеток, подобные им или автоматические пипетки переменного объема с одноразовыми наконечниками из полипропилена.

7.4.1 Шприц пластиковый одноразовый вместимостью 10 см^3, не обязательно с фильтром размером пор 0,2 мкм (не должен содержать хлориды и сульфаты).

7.5 Колбы мерные класса А вместимостью 1 дм^3 и 10 см^3.

7.6 Хроматограф ионный — аналитическая система со всем необходимым вспомогательным оборудованием, включая шприцы, колонки, устройство для подавления иона и детектор.

7.6.1 Система ввода, способная отбирать 25 мкдм^3 с точностью более 1 %.

7.6.2 Система насосная, способная подавать поток жидкой фазы со скоростью 0,5 и 1,5 см^3/мин, с точностью более 5 %.

7.6.3 Колонка предварительная для защиты аналитической колонки от сильно удерживаемых компонентов. Лучшее разделение получают с увеличением числа теоретических тарелок.

7.6.4 Колонка, разделяющая анионы, обеспечивающая удовлетворительное разделение анализируемых веществ (рисунок 1).

7.6.5 Устройство подавления аниона — микромембранный подавитель или подобный ему. Успешно использована в устройстве катионообменная колонка в водородной форме, но требующая по мере необходимости периодической регенерации. Колонка служит индикатором высокой фоновой проводимости и снижения сигнала анализируемого вещества.

7.6.6 Детектор проводимости малого объема (менее 2 мкдм^3) и низкого потока с температурной компенсацией и линейным диапазоном (от 0 до 1000 мкСм/см).

7.6.7 Интегратор или система программного обеспечения для обработки хроматографических данных, способная измерять площади пиков и значения времени удерживания, а также корректировать данные в соответствии с нулевой линией хроматограммы.

7.7 Перчатки неопудренные для проведения испытаний.

7.8 Блок алюминиевый разогреваемый, способный нагреваться до температуры 65 °С, с углублениями для удержания стеклянных флаконов вместимостью 15 см^3, позволяющий обдувать азотом размещенные пробы.

7.9 Флаконы стеклянные с винтовой крышкой вместимостью 15 см^3.

8 Реактивы

8.1 Чистота реактивов. Используют реактивы х. ч. или более высокой чистоты для приготовления всех проб, стандартных растворов, элюентов и растворов для регенерации. Если нет других указаний, то считается, что все реактивы соответствуют техническим условиям Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества[1)]. Можно использовать другие классы веществ, если установлено, что реактив достаточно чистый и при его использовании не снижается точность измерения.

8.2 Чистота воды. Если нет других указаний, то используют воду лабораторного назначения (вода ч. д. а.) класса II по АСТМ Д 1193. Для приготовления элюента и его хранения необходимо выполнять требования инструкции по эксплуатации ионного хроматографа и поставщика колонки (например, по фильтрации, дегазации и т. п.).

8.3 Исходный буферный раствор. Используемый раствор элюента зависит от систем и используемых аналитических колонок (следует обратиться к производителю прибора и колонки). Для хроматограммы, представленной на рисунке 1, используют следующий буферный раствор элюента: 1,7 мМ бикарбоната натрия ($NaHCO_3$) и 1,8 мМ карбоната натрия (Na_2CO_3). В мерной колбе типа А вместимостью 1 дм^3 растворяют в воде лабораторного назначения (2,8563 ± 0,0005) г $NaHCO_3$ и (3,8157 ± 0,0005) г Na_2CO_3 и доводят лабораторной водой до нужного объема. Разбавляют 100 см^3 этого исходного раствора лабораторной водой до 2000 см^3 для получения конечного рабочего раствора элюента. Другие объемы исходного раствора можно приготовить, используя соответствующие соотношения реактивов. Необходимо соблюдать специальные указания поставщика используемой колонки для данного раствора. Альтернативный раствор может быть приобретен у компетентного поставщика.

8.4 Раствор подавителя для мембранного устройства подавления ионов — серная кислота 0,025 N. В мерную колбу вместимостью 1 дм^3, содержащую примерно 500 см^3 воды (ч. д. а.) осторожно добавляют 13,7 см^3 химически чистой серной кислоты (относительная плотность — 1,84).

[1)] Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications, American Chemical Society, Washington, D.C. (Химические реактивы. Технические условия Американского химического общества, Вашингтон, округ Колумбия). По вопросам проверки реактивов, не входящих в списки Американского химического общества, см. Analar Snandards for Laboratory Chemicals, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K. (Чистые образцы для лабораторных химикатов), а также the United States Pharmacopoeia and National Formulary, U.S. Pharmacopoeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD. (Фармакопея США и национальный фармакологический справочник).

Предупреждение — При этом будет образовываться очень горячий раствор. Перед разбавлением до объема 1000 см^3 раствор необходимо охладить. Не допускается добавлять воду к концентрированной серной кислоте.

Раствор разбавляют до объема 1000 см^3 водой (ч. д. а.) и маркируют его как 0,5 N серной кислоты. Разбавляют 100,0 см^3 этого концентрата до 2000 см^3 водой (ч. д. а.) для получения конечного рабочего раствора, применяемого для подавления иона. Другие объемы исходного раствора можно приготовить, используя соответствующие соотношения реагентов. Необходимо соблюдать специальные указания для данного раствора от поставщика используемой колонки.

8.5 Сульфат натрия безводный, х. ч., минимальная чистота — 99 %.

Предупреждение — Избегайте попадания внутрь. Не подвергайте без необходимости внешнему воздействию.

8.6 Хлорид натрия, реактив класса ACS (Американского химического общества) х. ч., минимальная чистота — 99 %.

8.7 Этанол, денатурированный метанолом, классификации 3А или этанол гистологического качества, безводный, денатурированный этилацетатом, метилизобутилкетоном или прямогонным бензином.

Предупреждение — Огнеопасен, токсичен, может быть вредным или привести к летальному исходу при употреблении внутрь или вдыхании. Избегайте попадания на кожу.

8.8 Раствор перекиси водорода 30%-ный.

8.9 Азот газообразный с объемной долей азота 99,99 %, не содержащий углеводородов.

9 Приготовление стандартных растворов

9.1 Исходные растворы

9.1.1 Исходный раствор сульфата (примерно 2000 мг/дм^3)

Помещают 5 г безводного сульфата натрия в сушильный шкаф при температуре 110 °С не менее чем на 1 ч, охлаждают и хранят в эксикаторе. Тщательно взвешивают 2,96 г безводного сульфата натрия с погрешностью до 0,1 мг и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3. Для растворения сульфата натрия добавляют воду класса II и доводят до нужного объема.

Рассчитывают концентрацию сульфата в растворе, мг/дм^3, по формуле

$$\text{Исходный раствор сульфата} = Na_2SO_4 \cdot 0{,}6764 \cdot (1000 \text{ мг/г})/1 \text{ дм}^3, \quad (1)$$

где Na_2SO_4 — масса Na_2SO_4, растворенного в 1 дм^3, г;

0,6764 — содержание сульфата в Na_2SO_4, % масс.

Можно приготовить исходный раствор другого объема при использовании соответствующих соотношений реактивов.

9.1.2 Исходный раствор хлорида (примерно 2000 мг/дм^3)

Помещают 5 г безводного хлорида натрия в сушильный шкаф при температуре 110 °С не менее чем на 1 ч, охлаждают и хранят в эксикаторе.

Тщательно взвешивают 3,30 г безводного хлорида натрия с погрешностью до 0,1 мг и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3. Для растворения сульфата натрия добавляют воду класса II и доводят до нужного объема. Рассчитывают концентрацию хлорида в растворе, мг/дм^3, по формуле

$$\text{Исходный раствор хлорида} = NaCl \cdot 0{,}6068 \cdot (1000 \text{ мг/г})/1 \text{ дм}^3, \quad (2)$$

где NaCl — масса NaCl, растворенного в 1 дм^3, г;

0,6068 — содержание сульфата в Na_2SO_4, % масс.

Можно приготовить исходный раствор другого объема при использовании соответствующих соотношений реактивов.

9.2 Стандартные растворы хлорида и сульфата в воде

Для получения стандартного раствора нужной концентрации в мерную колбу помещают воду класса II, исходные растворы сульфата и хлорида и доводят объем до 1 дм^3 в соответствии с таблицей 1. Стандартные растворы готовят каждый месяц.

Таблица 1 — Приготовление стандартных растворов хлорида и сульфата в воде класса II

Стандартный раствор сульфата и хлорида, мг хлорида и сульфата (каждого) в 1 дм^3 воды	Количество исходного раствора хлорида, см^3	Количество исходного раствора сульфата, см^3
Только Cl^- 50	25,00	—
20,0	10,00	10,00
10,0	5,00	5,00
5,0	2,50	2,50
1,0	0,50	0,50
0,5	0,25	0,25
0,3	0,15	0,15

9.2.1 Исходные растворы хлорида и сульфата, приготовленные в соответствии с 9.1, добавляют количественно в колбу и перемешивают с водой класса II количественно в соответствии с таблицей 1. Необходимо точно измерять объемы исходных растворов сульфата и хлорида, добавляемых в колбу, и при доведении объема до 1,00 дм^3 водой класса II. Концентрации сульфата и хлорида каждого стандартного раствора, мг/дм^3, вычисляют по формулам:

$$\text{Сульфат в стандартном растворе} = V_a C_a / V, \quad (3)$$

где V_a — объем исходного раствора сульфата (например, таблица 1, графа 3), см^3;
C_a — концентрация исходного сульфата в соответствии с формулой (1), мг/дм^3;
V — конечный объем стандартного раствора, см^3;

$$\text{Хлорид в стандартном растворе} = V_b C_b / V, \quad (4)$$

где V_b — объем исходного раствора хлорида (например, таблица 1, графа 2), см^3;
C_b — концентрация исходного хлорида в соответствии с формулой (2), мг/дм^3;
V — конечный объем стандартного раствора, см^3.

9.2.2 Кратные и дробные значения растворов по таблице 1 можно использовать для приготовления различных стандартных растворов, а формулы (3) и (4) используют для расчета концентраций иона в стандартном растворе.

Примечание — Можно использовать альтернативные имеющиеся в продаже стандартные растворы для калибровки при условии, что растворы относятся к первичным стандартным растворам, или сертифицированные стандартные образцы, не содержащие других анализируемых веществ.

9.3 Раствор перекиси водорода 0,90%-ный

Тщательно отбирают пипеткой 3,0 см^3 30%-ного реактива перекиси водорода в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Доводят водой класса II до нужного объема.

Примечание — Перекись водорода разлагается в водном растворе, поэтому свежий 0,90%-ный раствор готовят ежедневно.

10 Калибровка

10.1 Готовят ионный хроматограф в соответствии с инструкциями производителя. В настоящем стандарте не приводятся никакие специфические параметры, поскольку разное оборудование требует разных устанавливаемых параметров для элюента, скорости потока и прибора. Калибруют ионный хроматограф не менее чем на пяти уровнях концентраций сульфата и хлорида, начиная от уровня несколько выше предела детектирования, и в дальнейшем в области, определяющей рабочий диапазон анализируемых проб. Концентрации используемых калибровочных растворов должны быть в пределах ожидаемого диапазона анализируемых проб. Один или большее число стандартных растворов используют для проверки линейности калибровочного графика.

10.1.1 Типичные условия ионной хроматографии (условия, использованные при получении хроматограмм на рисунке 1):

- скорость потока — 1,5 см^3/мин;
- объем петли дозатора — 25 мкдм^3;
- скорость потока для подавления иона — 2,0 см^3/мин.

10.1.1.1 В соответствии с инструкциями производителя можно проводить анализ в других условиях. Важно, чтобы окончательная хроматограмма содержала пики хлорида и сульфата, разделенные до нулевой линии, как приведено на рисунке 1. Если компоненты присутствуют в значительных количествах, то другие анионы могут препятствовать измерению хлорида и сульфата.

Примечание — Объем петли дозатора можно менять в зависимости от емкости колонки, чувствительности и других факторов при соответствии руководству по эксплуатации ионного хроматографа и информации по оборудованию, используемому для проведения испытания.

10.1.2 Графики аналитической калибровки должны быть получены на одной шкале детектора, чтобы предотвратить влияние дрейфа на вид кривой.

10.2 График аналитической калибровки необходимо проверять ежедневно или перед проведением анализа пробы, чтобы учесть изменения в системе, касающиеся разделения, калибровки и чувствительности; это является частью проверки качества процесса измерений (см. раздел 14).

10.3 Калибровочные графики сульфата и хлорида необходимо повторять после любого изменения раствора элюента ионного хроматографа (8.3), чтобы вновь установить значение времени удерживания ионов и степень разделения.

10.4 Измерение стандартных растворов для калибровки

Вводят 25 мкдм^3 каждого калибровочного раствора, приготовленного по 9.2, в ионный хроматограф и измеряют площади пиков, соответствующих ионам сульфата и хлорида. Ионная хроматограмма калибровочного раствора 1 мг/дм^3 показана на рисунке 1 (другие анионы, если они присутствуют, будут элюироваться, как показано на рисунке 1).

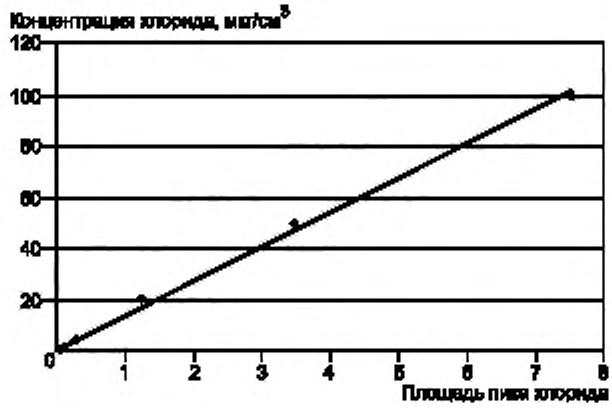
10.5 Строят калибровочные графики сульфата и хлорида, откладывая единицы площади пика и концентрации сульфата и хлорида.

Используют линейную регрессию для определения наилучшей калибровочной прямой. Каждый график должен иметь коэффициент корреляции, полученный методом наименьших квадратов, равный или более 0,99 (рисунки 2 и 3). Фактор отклика для каждого иона R_f является наклоном прямой линии калибровочного графика (мг/дм^3/единицы площади).



$y = 21{,}264x$
$R^2 = 0{,}999$

Рисунок 2 — Типичный калибровочный график сульфата



$y = 13{,}491x$
$R^2 = 0{,}9973$

Рисунок 3 — Типичный калибровочный график хлорида

Примечание — Если коэффициент корреляции графика для значений площади пика, построенный методом наименьших квадратов, составляет менее 0,99, то прибор и калибровочные растворы должны быть проверены на возможность ошибок, и при необходимости калибровку повторяют, начиная с раздела 9.

11 Проведение испытаний

11.1 Пробы отбирают в соответствии с АСТМ Д 4057 или АСТМ Д 4177. Пробы должны быть хорошо перемешаны для обеспечения их однородности. Представительная часть пробы должна быть отобрана в качестве образца для анализа. Пробы должны быть отобраны предпочтительно в стеклянные или полиэтиленовые контейнеры с крышками, обеспечивающими хорошую герметизацию, исключающую испарение. Контейнеры для проб не должны содержать каких-либо остаточных сульфатов или хлоридов. Если контейнеры были очищены и промыты обычной водой, их необходимо тщательно промыть водой класса II, а затем перед использованием высушить.

11.1.1 Тщательно перемешивают пробы в контейнерах непосредственно перед отбором пробы для испытания.

11.1.2 Пробы можно анализировать раздельно на содержание общих и потенциальных сульфатов или одновременно на то и другое, а также на общие хлориды.

11.2 Готовят ионный хроматограф в соответствии с инструкциями производителя.

11.2.1 Устанавливают равновесие системы при подаче элюента в течение 15—30 мин до достижения устойчивой нулевой линии.

11.3 Испытание на ионном хроматографе проводят в соответствии с инструкциями производителя.

11.4 Определение общих сульфатов и хлоридов

11.4.1 Добавляют точно 2,00 см^3 испытуемой пробы этанола в чистый, высушенный, тарированный стеклянный флакон вместимостью 15 см^3 со снятой уплотняющей крышкой.

11.4.2 Помещают флакон с крышкой в нагреваемый блок при температуре 65 °С и обдувают установившимся потоком газа (азота) вокруг флакона со скоростью от 2 до 3 см^3/мин. Пробу полностью высушивают в течение 5—10 мин. После полного высушивания достают флакон из нагреваемого блока и охлаждают до комнатной температуры 60 °F — 80 °F.

Примечание — Может сохраниться небольшое количество нефтяного остатка из денатурированного этанола. Если остаток представляет собой тонкую пленку, это не влияет на результат испытаний, поскольку все количество сульфатов и хлоридов в нем будет экстрагировано в водную фазу.

11.4.3 Добавляют точно 2,00 см^3 воды класса II в высушенную пробу. Закрывают флакон уплотняющей крышкой и энергично встряхивают его до растворения всей твердой соли.

11.4.4 Вводят полученный раствор в ионный хроматограф в соответствии с 11.6.

11.5 Потенциальные сульфаты

11.5.1 Добавляют точно 2,00 $см^3$ испытуемой пробы этанола в чистый, высушенный, тарированный стеклянный флакон вместимостью 15 $см^3$ со снятой уплотняющей крышкой.

11.5.2 Помещают флакон с пробой в нагреваемый блок при температуре 65 °С и обдувают установившимся потоком газа вокруг флакона. Пробу высушивают в течение 5—10 мин. После полного высушивания флакон вынимают из нагреваемого блока и охлаждают до комнатной температуры 60 °F — 80 °F (см. примечание к 11.4.2).

11.5.3 Добавляют точно 2,00 $см^3$ 0,90%-ного раствора перекиси водорода (9.3) во флакон с высушенным образцом. Закрывают флакон уплотняющей крышкой и энергично встряхивают флакон до растворения всей твердой соли.

11.5.4 Вводят полученный раствор в ионный хроматограф в соответствии с 11.6.

11.6 Вводят 25 $мкдм^3$ раствора образца, полученного по 11.4 и 11.5, в ионный хроматограф, измеряют площади пиков, соответствующие ионам хлоридов и сульфатов.

11.7 Если концентрация аниона, представляющего интерес, превышает максимальное значение для калибровочного раствора, разбавляют соответствующим образом раствор пробы денатурированным этанолом, содержащим неизмеримо малое количество сульфата или хлорида, и повторяют измерение. Учитывают при расчете фактор разбавления сульфата в пробе этанола и вычисляют коэффициент разбавления F по формуле

$$F = V_f / V_i, \quad (5)$$

где V_f — объем конечного раствора, $см^3$;

V_i — объем первоначальной пробы до разбавления, $см^3$.

12 Обработка результатов

12.1 Концентрацию сульфатов или хлоридов в пробе этанола C, $мг/дм^3$ ($мкг/см^3$), вычисляют по формуле

$$C = AR_fF, \quad (6)$$

где A — площадь пика аниона на ионной хроматограмме в соответствии с 11.6, условные единицы;

R_f — фактор отклика калибровочного графика по 10.5, ($мг/дм^3$)/единицы площади;

F — коэффициент разбавления [см. формулу (5)], равен 1,0 при отсутствии разбавления.

12.2 Единицы объема ($мг/дм^3$) можно перевести в единицы массы (мг/кг), используя плотность денатурированного этанола, присутствующего в пробе, в соответствии с формулой (7). Плотность денатурированного этанола d при комнатной температуре может быть определена по АСТМ Д 4052.

$$\text{Сульфат (мг/кг)} = \text{Сульфат (мг/дм}^3\text{)}/d, \quad (7)$$

где d — плотность денатурированного этанола, $г/см^3$.

13 Отчет

13.1 Общее содержание сульфатов и хлоридов

Результаты определения общего содержания хлоридов и сульфатов должны быть представлены с точностью до 0,1 мг/кг для проб, содержащих более 3,0 мг/кг, и с точностью до 0,01 мг/кг для проб, содержащих менее 3,0 мг/кг. При этом должно быть указано обозначение настоящего стандарта.

13.2 Содержание потенциальных сульфатов

Результаты определения содержания потенциальных сульфатов должны быть представлены с точностью до 0,1 мг/кг для проб, содержащих более 8,0 мг/кг, и с точностью до 0,01 мг/кг для проб, содержащих менее 8,0 мг/кг. При этом должно быть указано обозначение настоящего стандарта.

14 Управление качеством (QC)

14.1 Подтверждают характеристики прибора или метода испытаний, анализируя одну или большее число проб для контроля после каждой калибровки и не менее одного раза в день в дальнейшем. Например, подходящим образцом для контроля может быть отдельная представительная проба этанола (X1.5, приложение X1), которая многократно проанализирована в соответствии с процедурой по разделу 11. Эти результаты используют для построения контрольной карты при проверке статистической стабильности системы, как приведено в X1.3.

14.1.1 Пробы для контроля могут быть приготовлены на водной основе. Водные аликвоты исходных сульфата и хлорида добавляют в воду класса II в соответствии с таблицей 2 в 1 дм^3 раствора. Концентрации ионов вычисляют в соответствии с формулами (8) и (9). Контрольные пробы, получаемые по таблице 2, анализируют в соответствии с процедурами, приведенными в разделе 11. Эти результаты используют для построения контрольной карты при проверке статистической стабильности системы в соответствии с X1.3.

$$\text{Сульфат в стандартном растворе (мг/дм}^3) = V_в C_а 10^{-3}, \quad (8)$$

где $V_в$ — объем исходного раствора сульфата (таблица 2, графа 4), см^3;
$C_а$ — концентрация исходного сульфата [формула (1)], мг/дм^3.

$$\text{Хлорид в стандартном растворе (мг/дм}^3) = V_b C_b 10^{-3}, \quad (9)$$

где V_b — объем исходного раствора хлорида (таблица 2, графа 3), см^3;
C_b — концентрация исходного сульфата [формула (2)], мг/дм^3.

14.2 Если протоколы QC/QA (контроля качества/гарантии качества) для данного испытательного оборудования уже оформлены, их можно использовать для подтверждения достоверности полученных результатов.

14.3 Если для данного испытательного оборудования протокол QC/QA отсутствует, можно использовать в качестве QC/QA приложение X1.

Таблица 2 — Образцы для контроля при определении потенциальных сульфатов и хлоридов

Стандартный раствор сульфата и хлорида, мг хлорида и сульфата (каждого)/1 дм^3 воды	Объем конечного раствора, дм^3	Количество исходного раствора хлорида, см^3	Количество исходного раствора сульфата, см^3
Только Cl^- 50	1,00	25,00	—
20,0	1,00	10,00	10,00
10,0	1,00	5,00	5,00
5,0	1,00	2,50	2,50
1,0	1,00	0,50	0,50
0,5	1,00	0,25	0,25
0,3	1,00	0,15	0,15

15 Прецизионность и отклонение[1)]

15.1 Прецизионность

Прецизионность данного метода испытаний определена статистическим исследованием результатов межлабораторных испытаний.

15.1.1 Повторяемость *r*

Расхождение результатов последовательных испытаний, полученных одним и тем же оператором с использованием одной и той же аппаратуры при постоянных рабочих условиях на идентичном исследуемом образце в течение длительного времени при нормальной и правильной работе в соответствии с настоящим методом испытаний, должно превышать следующие значения в одном случае из двадцати.

15.1.1.1 Общие хлориды. Предел обнаружения (PLOQ) составляет 0,75 мг/кг. Повторяемость *r* находится в пределах от 0,75 до 50 мг/кг измеренного содержания общих хлоридов и вычисляется по формуле

[1)] Подтверждающие данные зарегистрированы в ASTM и могут быть получены по заявке Research Report RR: D02-1611.

$$r = 0{,}02078(X + 10{,}0709). \quad (10)$$

15.1.1.2 Общие сульфаты. Предел обнаружения (PLOQ) составляет 0,55 мг/кг. Повторяемость r находится в пределах от 0,55 до 20 мг/кг измеренного содержания общих сульфатов и вычисляется по формуле

$$r = 0{,}2319(X + 1{,}000E\text{-}04)^{0{,}5000}. \quad (11)$$

15.1.1.3 Потенциальные сульфаты. Предел обнаружения (PLOQ) составляет 4,0 мг/кг. Повторяемость r находится в пределах от 4,0 до 50 мг/кг измеренного содержания потенциальных сульфатов и вычисляется по формуле

$$r = 0{,}1763X^{0{,}4000}, \quad (12)$$

где X — концентрация аналита, мг/кг.

15.1.2 Воспроизводимость *R*

Расхождение двух единичных и независимых результатов испытаний, полученных разными операторами, работающими в разных лабораториях, на идентичном исследуемом материале в течение длительного времени при нормальной и правильной работе в соответствии с настоящим методом испытаний, может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати.

15.1.2.1 Общие хлориды. Воспроизводимость R находится в пределах от 0,75 до 50 мг/кг содержания общих хлоридов и вычисляется по формуле

$$R = 0{,}1173(X + 10{,}0709). \quad (13)$$

15.1.2.2 Общие сульфаты. Воспроизводимость R находится в пределах от 0,55 до 20 мг/кг измеренного содержания общих сульфатов и вычисляется по формуле

$$R = 1{,}0963(X + 1{,}000E\text{-}04)^{0{,}5000}. \quad (14)$$

15.1.2.3 Потенциальные сульфаты. Воспроизводимость R находится в пределах от 4,0 до 20 мг/кг измеренного содержания потенциальных сульфатов и вычисляется по формуле

$$R = 1{,}0505X^{0{,}4000}, \quad (15)$$

где X — концентрация аналита, мг/кг.

15.2 Отклонение

Поскольку в настоящее время не существует общего соглашения об эталонном материале для межлабораторных испытаний, не может быть определено отклонение настоящего метода.

15.3 В таблице 3 приведены значения показателей прецизионности, рассчитанные по формулам (10)—(15).

Таблица 3 — Прецизионность метода

Аналит	Концентрация аналита, мг/кг	Повторяемость r	Воспроизводимость R
Общие хлориды	1,0	0,2	1,3
	20,0	0,6	3,5
	50,0	1,3	7,0
Общие сульфаты	1,0	0,2	1,1
	4,0	0,5	2,2
	20,0	1,0	4,9
Потенциальные сульфаты	4,0	0,4	1,8
	20,0	0,6	3,5

Приложение Х1
(справочное)

Контроль качества (QC)

Х1.1 Необходимо подтверждать характеристики прибора и процедуры метода испытаний, анализируя образцы контроля качества (образцы QC).

Х1.2 Прежде чем проводить контроль процесса измерения, пользователю настоящего метода необходимо определить среднее значение и границы допустимых отклонений для образца QC [см. АСТМ Д 6299, АСТМ Д 6792 и MNL7[1)]].

Х1.3 Регистрируют результаты QC и анализируют контрольные карты или используют другие методики, статистически эквивалентные для установления состояния статистического контроля общего процесса испытаний [см. АСТМ Д 6299, АСТМ Д 6792 и MNL7[1)]]. Любой контроль данных, выходящих за пределы допуска, должен сопровождаться исследованием основной причины этого факта. В результате такого исследования может, но не обязательно возникнуть необходимость повторной калибровки прибора.

Х1.4 При отсутствии четких требований в методе испытаний частота проведения QC испытания зависит от критичности измеренного показателя, получаемой стабильности процесса испытаний и требований потребителя.

Обычно образцы QC анализируют каждый день при проведении испытаний наряду с анализом обычных рабочих образцов. Частота проведения QC должна быть увеличена, если анализируют большое число образцов. Однако, когда доказано, что испытание находится в пределах статистического контроля, частота QC испытаний может быть уменьшена. Показатели прецизионности для образцов QC должны быть сверены с показателями прецизионности метода АСТМ для обеспечения необходимого качества данных.

Х1.5 Рекомендуется по возможности, чтобы тип образцов QC, подвергаемых регулярным испытаниям, был представительным по отношению к обычно анализируемым образцам. Должна быть доступна поставка материала образцов QC в достаточном количестве в течение намеченного периода использования, а также должна быть обеспечена однородность и стабильность образцов QC при намеченных условиях хранения. Дальнейшие указания по QC приведены в АСТМ Д 6299, АСТМ Д 6792 и MNL7, методы статистического контроля с использованием контрольных карт — в MNL7[1)].

[1)] MNL7, Справочник по представлению анализа данных контрольных карт, 6-е издание, доступен в АСТМ.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных стандартов национальным и межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального и межгосударственного стандарта
ASTM D 1193	—	*
ASTM D 4052	—	*
ASTM D 4057	NEQ	ГОСТ 31873—2012 «Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб»
ASTM D 4177	NEQ	ГОСТ 2517—2012 «Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб»
ASTM D 5827	—	*
ASTM D 6299	—	*
ASTM D 6792	—	*
ASTM D 7318	—	*
ASTM D 7319	IDT	ГОСТ Р 54277—2010 «Топливо этанольное. Определение общего и потенциального содержания сульфатов и неорганических хлоридов методом ионной хроматографии с прямым вводом»
ISO/CEN 15492	—	*

* Соответствующий национальный стандарт отсутствует.

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- IDT — идентичный стандарт;
- NEQ — неэквивалентные стандарты.

УДК 621.892:543:006.354 ОКС 75.160.20

Ключевые слова: этанольное топливо, водный впрыск образца, денатурированный этанол, ионная хроматография, потенциальные сульфаты, общие хлориды, общие сульфаты

Редактор *Е.В. Яковлева*
Технические редакторы *В.Н. Прусакова, И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.М. Поляченко*
Компьютерная верстка *Г.В. Струковой*

Сдано в набор 23.08.2019. Подписано в печать 10.09.2019. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,33. Уч.-изд. л. 1,60.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru