МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 32515— 2013

БЕНЗИНЫ АВТОМОБИЛЬНЫЕ

Определение N-метиланилина методом капиллярной газовой хроматографии

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП»)

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 14 ноября 2013 г. № 44)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 ноября 2013 г. № 1863-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32515—2013 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2015 г.

5 Настоящий стандарт подготовлен на основе применения ГОСТ Р 54323—2011

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

7 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Август 2019 г.

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© Стандартинформ, оформление, 2014, 2019

В Российской Федерации 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 Сущность метода . . . 1
4 Аппаратура . . . 2
5 Реактивы и материалы . . . 3
6 Отбор проб . . . 3
7 Подготовка к испытанию . . . 3
8 Проведение испытания . . . 6
9 Оформление результатов . . . 7
10 Прецизионность . . . 7

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

БЕНЗИНЫ АВТОМОБИЛЬНЫЕ

Определение N-метиланилина методом капиллярной газовой хроматографии

Motor gasolines. Determination of N-methylaniline by method of capillary gas chromatography

Дата введения — 2015—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения концентрации N-метиланилина (монометиланилина — ММА) в автомобильных бензинах в диапазоне от 0,1 % об. до 5,0 % об.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 12.0.004 Система стандартов безопасности труда. Организация обеспечения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.005 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 1770 (ИСО 1042—83, ГОСТ 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2517 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб

ГОСТ 17567 Хроматография газовая. Термины и определения

ГОСТ 25336 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 25828 Гептан нормальный эталонный. Технические условия

ГОСТ 29227 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (gost.e-ecolog.ru) или указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Сущность метода

ММА отделяют от компонентов испытуемого образца автомобильного бензина методом газовой хроматографии на капиллярной колонке с последующей регистрацией элюирующихся из колонки компонентов на пламенно-ионизационном детекторе (ПИД) и вычисляют концентрацию ММА методом абсолютной градуировки.

Примечание — В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ 17567.

Издание официальное

4 Аппаратура

4.1 Хроматограф газовый любого типа с капиллярной колонкой, обеспечивающей необходимое отделение ММА от 1,3-диэтилбензола (1,3-ДЭБ), инжектором для ввода пробы, ПИД с соответствующим программным обеспечением для регистрации результатов на компьютере или на самопишущем устройстве. Характеристики аппаратуры, приведенные в таблице 1, обеспечивают получение показателей прецизионности, указанных в разделе 10.

Таблица 1 — Характеристики аппаратуры[1)]

Характеристика	Значение
Колонка	
Тип	WCOT Fused Silica
Длина, м	100
Внутренний диаметр, мм	0,25
Неподвижная фаза	CP-Sil PONA CB
Толщина пленки, мкм	0,5
Газ-носитель	Гелий
Объемная скорость потока, $см^3$/мин	1,7
Линейная скорость потока, см/с	24,5
Давление на входе колонки, кПа	310
Мертвое время, мин	6,2
Время получения результата единичного испытания, мин	88

Термостат колонки				
Ступень	Температура, °С	Время изотермы, мин	Скорость подъема температуры, °С/мин	Общее время, мин
1	90	50	10,0	50
2	270	0	0	88

Инжектор	
Температура инжектора, °С	250
Поток при анализе, $см^3$/мин	20
Поток при дозировании, $см^3$/мин	483
Деление потока	185 : 1
Тип дозатора	Автоматический, ДАЖ-2М
Шприц «Гамильтон-710N» вместимостью, мкл	10,0
Объем пробы, мкл	0,2

Детектор	
Тип	Пламенно-ионизационный (ПИД)
Температура, °С	300
Скорость потока водорода, $см^3$/мин	20
Скорость потока воздуха, $см^3$/мин	200
Скорость потока поддува, $см^3$/мин	20

[1)] В качестве примера приведен режим работы хроматографа «Кристалл 5000-1».

4.2 Шкаф сушильный, обеспечивающий температуру нагревания (100 ± 5) °С.

4.3 При ручном вводе пробы используют микрошприцы для хроматографии любого типа вместимостью 1 или 10 мкл.

4.4 Микрошприцы для хроматографии вместимостью 25, 250 и 500 мкл любого типа для приготовления градуировочных растворов.

4.5 Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10 и 25 $см^3$ по ГОСТ 29227.

4.6 Колбы мерные с одной или двумя отметками и пришлифованной пробкой вместимостью 10 $см^3$ по ГОСТ 1770.

Кроме указанной аппаратуры можно использовать стеклянную лабораторную посуду и оборудование по ГОСТ 25336.

5 Реактивы и материалы

5.1 При работе с опасными и вредными веществами необходимо соблюдать правила, установленные ГОСТ 12.0.004 и ГОСТ 12.1.005.

5.2 Газ-носитель — гелий газообразный, марки А, с содержанием основного вещества 99,995 %.

5.3 Вспомогательные газы для обеспечения работы пламенно-ионизационного детектора:

- водород чистотой не менее 99,99 % об.;
- воздух сжатый рабочим давлением 2,5 МПа, класса загрязненности «0».

5.4 Гептан эталонный (далее — гептан) квалификации ч. д. а. по ГОСТ 25828.

5.5 N-метиланилин технический улучшенный с содержанием основного вещества не менее 98,0 % масс.

Допускается использовать аппаратуру, материалы и реактивы, обеспечивающие прецизионность метода испытаний, указанную в разделе 10.

6 Отбор проб

6.1 Отбор проб — по ГОСТ 2517.

7 Подготовка к испытанию

7.1 Используемую при испытании лабораторную посуду тщательно моют, ополаскивают гептаном и сушат сначала воздухом, затем в сушильном шкафу при температуре (100 ± 5) °С.

7.2 Включают и подготавливают хроматограф в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

7.3 Устанавливают параметры режима работы хроматографа в соответствии с таблицей 1.

7.4 Градуировка хроматографа

7.4.1 Приготовление растворов для градуировки

Готовят растворы ММА в гептане в диапазоне определяемых по настоящему стандарту концентраций ММА от 0,1 % об. до 5,0 % об. Значения концентраций растворов, используемых для градуировки, приведены в таблице 2.

При приготовлении растворов используют шприцы, которыми можно однократно перенести количества ММА, указанные в таблице 2.

В мерную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают от 3 до 5 $см^3$ гептана, под поверхность растворителя микрошприцем вводят ММА в количестве, указанном в таблице 2. Раствор тщательно перемешивают и доводят до метки гептаном, закрывают колбу пробкой и снова перемешивают.

Приготовленные растворы выдерживают от 10 до 15 мин. После приготовления градуировочных растворов микрошприцы промывают гептаном.

Растворы готовят в день проведения градуировки.

Таблица 2 — Градуировочные растворы

Номер раствора	Концентрация ММА в растворе, % об.	Объем ММА, мкл
1	0,10	10
2	0,25	25
3	0,50	50
4	1,00	100
5	2,50	250
6	5,00	500

Примечание — При необходимости приготовления большего объема градуировочных растворов используют соответственно бóльшие количества гептана и ММА. Приготовленные градуировочные растворы хранят в герметично закрытых емкостях в холодильнике в течение недели.

7.4.2 Построение градуировочного графика

Перед вводом градуировочного раствора в хроматограф микрошприцы промывают этим раствором не менее 10 раз. При этом не допускаются пузырьки воздуха в микрошприце.

7.4.2.1 Вводят в хроматограф градуировочный раствор № 1. При автоматическом вводе время дозирования может быть 1 мин.

Через 5 мин, не дожидаясь выхода пика ММА, прерывают запись сигнала хроматографа и после выхода прибора на исходный режим вводят градуировочный раствор № 2. Процедуру повторяют через 5 мин с раствором № 2.

7.4.2.2 Общее время проведения одного цикла анализа (ввод одного градуировочного раствора) с учетом времени выхода на режим и времени автоматического дозирования составляет примерно 7 мин.

7.4.2.3 После проведения четвертого цикла анализа (ввода второго объема градуировочного раствора № 2) регистрацию сигнала не прерывают и продолжают анализ. На последней регистрируемой хроматограмме выходят два пика растворителя (гептана) для двух последних дозирований, а затем четыре пика ММА с циклом анализа примерно 7 мин для четырех дозирований серии анализов градуировочных растворов № 1 и № 2.

После работы хроматографа в течение 50 мин на хроматограмме наблюдают дрейф нулевой линии, соответствующей прогреву колонки от 90 °С до 270 °С.

7.4.2.4 После возвращения хроматографа к исходному режиму работы (температура термостата колонки 90 °С) выполняют следующую серию анализов, состоящую из четырех дозирований градуировочных растворов № 3, № 4, № 5, № 6 в соответствии с 7.4.2.1—7.4.2.4.

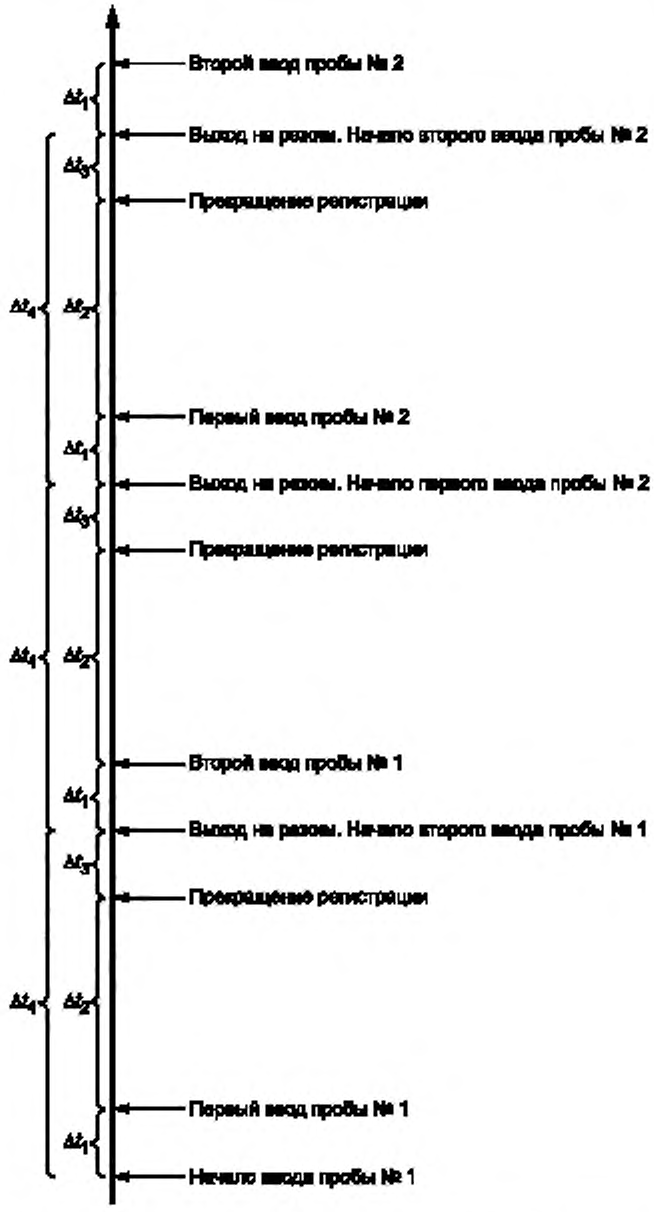
На рисунке 1 приведена схема градуировки по 7.4.2.1—7.4.2.5 при автоматическом дозировании. При ручном дозировании интервалы Δt_1 и Δt_3 отсутствуют.

7.4.2.5 Испытание в такой последовательности всех градуировочных растворов позволяет провести градуировку в течение одного рабочего дня.

7.4.3 По результатам измерений всех градуировочных растворов в автоматическом режиме соответствующим программным обеспечением обрабатывают хроматограммы и строят градуировочный график зависимости концентрации ММА [C, % (об.)] от площади пиков (S, мВ · мин). При отсутствии программного обеспечения градуировочный график строят вручную на миллиметровой бумаге по результатам стандартной обработки площадей пиков на диаграммной ленте S (мм^2). Определяют градуировочный коэффициент K как тангенс угла наклона прямой, проходящей через начало координат.

7.4.4 При наличии выпадающих точек на графике проводят повторные испытания градуировочных растворов для этих точек. Если при повторных испытаниях сохраняются выпадающие точки, заново готовят и анализируют соответствующие градуировочные растворы.

7.4.5 Градуировочный график проверяют по двум точкам один раз в месяц. Градуировку проводят не реже одного раза в год, а также при замене основных узлов хроматографа (колонки, инжектора, детектора и др.) и при поступлении новой партии ММА.



Δt_1 — период дозирования; Δt_2 — время анализа; Δt_3 — время выхода на исходный режим; Δt_4 — время циклов анализа (примерно 7 мин)

Рисунок 1 — Схема проведения градуировки при автоматическом дозировании для двух градуировочных растворов (четыре ввода)

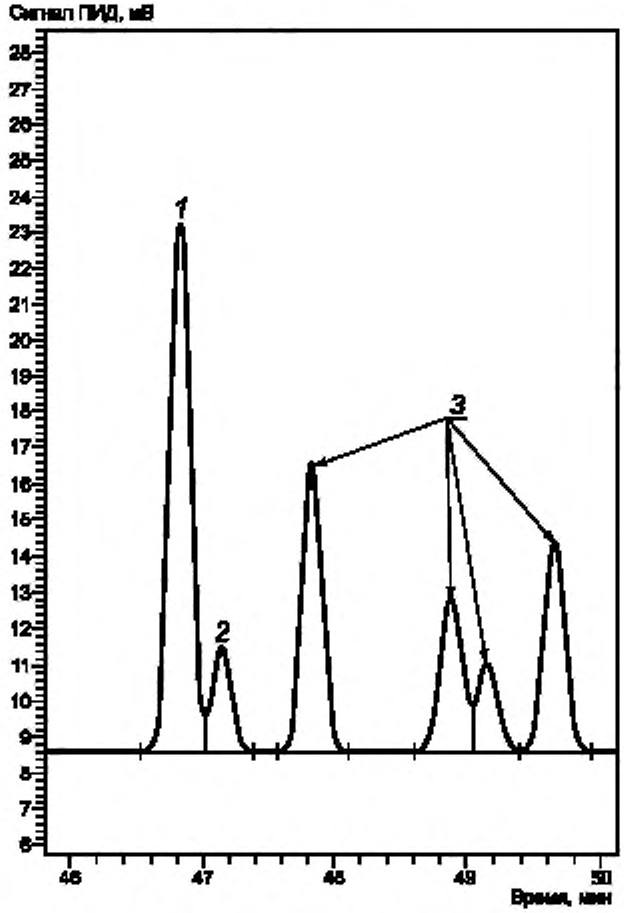
8 Проведение испытания

8.1 Условия проведения испытания приведены в таблице 1.

8.2 Вводят в хроматограф испытуемый образец бензина. Если на приборе установлен автоматический дозатор жидкостей, отбирают испытуемый образец пипеткой во флакон, используемый в автоматическом дозаторе. Перед анализом пипетку и флакон промывают испытуемым образцом не менее трех раз.

При проведении анализа получают площадь пика ММА — *S*.

8.3 Типичная хроматограмма образца бензина, содержащего ММА, приведена на рисунке 2.



1 — N-метиланилин; *2* — 1,3-диэтилбензол; *3* — другие компоненты бензина

Рисунок 2 — Типичная хроматограмма образца бензина, содержащего ММА

Ближайшим компонентом, выходящим после ММА в составе бензина, является ароматическое соединение 1,3-диэтилбензол (1,3-ДЭБ), которое присутствует в товарных бензинах. Другой ближайший пик — изомер парафина C_{11} выходит до ММА. Идентифицируют ММА и 1,3-ДЭБ по значению времени удерживания.

Коэффициент разделения *R* пиков ММА и 1,3-ДЭБ вычисляют по формуле

$$R = \frac{2\left(t_{ММА} - t_{ДЭБ}\right)}{W_{ДЭБ} + W_{ММА}}, \quad (1)$$

где $t_{ММА}$ и $t_{ДЭБ}$ — значения времени удерживания пиков ММА и ДЭБ на диаграммной ленте, мин или см;

$W_{ДЭБ}$ и $W_{ММА}$ — ширина пиков ДЭБ и ММА на половине их высоты на диаграммной ленте, мин или см.

Значение R должно быть не менее 1,5.

Примечание — Если требования по разделению ММА и ДЭБ не выполняются, снижают начальную температуру анализа в режиме программирования колонки (см. таблицу 1) последовательно до температуры 85 °С, 80 °С и т. д., до получения $R > 1,5$. Если неудовлетворительное разделение связано с ухудшением характеристик капиллярной колонки, ее кондиционируют в соответствии с инструкцией изготовителя или заменяют.

Пики ММА и изомера парафина C_{11} в условиях проведения анализа разделяются полностью.

8.4 После выхода анализируемого компонента — ММА (в течение приблизительно 60 мин) продолжают испытание еще 30 мин для удаления тяжелых компонентов испытуемого образца и очистки колонки при температуре не выше 270 °С.

Примечание — Не рекомендуется на хроматографе с капиллярной колонкой проводить испытания образцов с концентрацией ММА более 5 % об. Так как ММА плохо вымывается из прибора, рекомендуется после нескольких испытаний провести анализ с вводом чистого гептана для получения чистой нулевой линии в точке выхода ММА.

9 Оформление результатов

9.1 По полученным значениям площадей пиков S вычисляют концентрацию ММА C, % об., по формуле

$$C = KS, \quad (2)$$

где K — градуировочный коэффициент по 7.4.3;

S — площадь пика ММА, мВ · мин или мм^2.

9.2 Значения показателей вычисляют до второго десятичного знака. За результат испытания принимают среднеарифметическое значение результатов двух единичных испытаний, округленное до первого десятичного знака.

За отсутствие принимают концентрацию ММА менее 0,1 % об.

10 Прецизионность

10.1 Повторяемость r

Разность результатов двух единичных испытаний, полученных одним исполнителем на идентичном испытуемом материале в одной и той же лаборатории с использованием одного и того же оборудования в течение короткого времени с 95%-ной доверительной вероятностью, не должно превышать значений, полученных по формуле

$$r = 0,019X + 0,005, \quad (3)$$

где X — среднеарифметическое значение концентрации ММА, % об.

10.2 Воспроизводимость R

Разность результатов двух независимых испытаний, полученных разными исполнителями на идентичном испытуемом материале в разных лабораториях с использованием разного оборудования в течение короткого времени с 95%-ной доверительной вероятностью, не должно превышать значений, полученных по формуле

$$R = 0,125X + 0,0035, \quad (4)$$

где X — среднеарифметическое значение концентрации ММА, % об.

УДК 665.733.5:006.354 МКС 75.080

Ключевые слова: автомобильные бензины, N-метиланилин, капиллярная газовая хроматография

Редактор *Н.Е. Рагузина*
Технические редакторы *В.Н. Прусакова, И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.И. Рычкова*
Компьютерная верстка *Д.В. Кардановской*

Сдано в набор 19.08.2019. Подписано в печать 17.09.2019. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,00.

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 stinfo.ru

gost.e-ecolog.ru