МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 33900— 2016

БЕНЗИН

Определение содержания оксигенатов методом газовой хроматографии с селективным детектированием по кислороду пламенно-ионизационным детектором

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 Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы», Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 22 ноября 2016 г. № 93-П)

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
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Грузия	GE	Грузстандарт
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 28 марта 2017 г. № 199-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 33900—2016 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2018 г.

5 Настоящий стандарт идентичен ASTM D 5599—15 «Стандартный метод определения оксигенатов в бензине методом газовой хроматографией с кислород-селективным детектированием на пламенно-ионизационном детекторе» («Standard test method for determination of oxygenates in gasoline by gas chromatography and oxygen selective flame ionization detection», IDT).

Стандарт разработан подкомитетом D02.04.0L «Методы газовой хроматографии» технического комитета ASTM D02 «Нефтепродукты и смазочные материалы».

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта ASTM для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5 (подраздел 3.6).

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

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

7 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Апрель 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, 2017, 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 Термины и определения 2
4 Сущность метода 2
5 Назначение и применение 2
6 Принцип работы кислород-селективного пламенно-ионизационного детектора (OFID) 2
7 Аппаратура 3
8 Реактивы и материалы 4
9 Подготовка аппаратуры 5
10 Калибровка и стандартизация 6
11 Проведение испытаний 9
12 Вычисления и оформление результатов 10
13 Контроль качества 11
14 Прецизионность и смещение 12
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных стандартов ASTM межгосударственным стандартам 15

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

БЕНЗИН

Определение содержания оксигенатов методом газовой хроматографии с селективным детектированием по кислороду пламенно-ионизационным детектором

Gasoline. Determination of oxygenates content by gas chromatography method with oxygen selective flame ionization detection

Дата введения — 2018—07—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает определение содержания органических кислородсодержащих соединений (с температурой кипения не выше 130 °С) в бензине с температурой конца кипения не выше 220 °С методом газовой хроматографии. Метод можно применять при содержании органических кислородсодержащих соединений (оксигенатов) от 0,1 % масс. до 20 % масс.

1.2 Настоящий стандарт предназначен для определения содержания (% масс.) каждого оксигената, присутствующего в бензине. Для калибровки требуется идентификация каждого определяемого оксигената. Однако используемый в настоящем методе испытания кислород-селективный детектор обеспечивает отклик, пропорциональный массе кислорода. Следовательно, можно определить содержание (% масс.) кислорода в любом кислородсодержащем соединении в образце, независимо от его идентификации. Общее содержание кислорода в бензине можно определить по сумме точно определенных индивидуальных кислородсодержащих соединений. Суммарную площадь неидентифицированных или неизвестных кислородсодержащих соединений можно преобразовать в содержание (% масс.) кислорода и суммировать с содержанием кислорода в известных кислородсодержащих соединениях.

1.3 Значения, установленные в единицах СИ, считают стандартными. В настоящем стандарте не используются другие единицы измерения.

1.4 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его использованием. Пользователь стандарта несет ответственность за обеспечение соответствующих мер безопасности и охраны здоровья и определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

2.1 Стандарты ASTM[1)]

ASTM D 1744, Test method for determination of water in liquid petroleum products by Karl Fischer reagent (Метод определения воды в жидких нефтепродуктах с использованием реактива Карла Фишера)

ASTM D 4057, Practice for manual sampling of petroleum and petroleum products (Практика ручного отбора проб нефти и нефтепродуктов)

[1)] Уточнить ссылки на стандарты ASTM можно на сайте ASTM gost.e-ecolog.ru в службе поддержки клиентов ASTM: gost.e-ecolog.ru В информационном томе ежегодного сборника стандартов (Annual Book of ASTM Standards) следует обращаться к сводке стандартов ежегодного сборника стандартов на странице сайта.

Издание официальное

ASTM D 4175, Terminology relating to petroleum, petroleum products, and lubricants (Терминология по нефти, нефтепродуктам и смазочным материалам)

ASTM D 4307, Practice for preparation of liquid blends for use as analytical standards (Практика подготовки жидких смесей для использования в качестве аналитических стандартов)

ASTM E 594, Practice for testing flame ionization detectors used in gas or supercritical fluid chromatography (Практика проверки пламенно-ионизационных детекторов, используемых в газовой или сверхкритической жидкостной хроматографии)

ASTM E 1064, Test method for water in organic liquids by coulometric Karl Fischer titration (Метод определения воды в органических жидкостях кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру)

ASTM E 1510, Practice for installing fused silica open tubular capillary columns in gas chromatographs (Практика установки открытых капиллярных колонок из плавленого кварца в газовые хроматографы)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **независимые стандартные образцы** (independent reference standards): Калибровочные образцы оксигенатов, которые приобретают или готовят независимо от стандартных образцов контроля качества и используют для оценки внутрилабораторной точности.

3.2 **оксигенат** (oxygenate): Кислородсодержащее соединение, например спирт или эфир, которое можно использовать в качестве топлива или присадки к топливу.

3.3 **стандартные образцы контроля качества** (quality control check standards): Калибровочные образцы оксигенатов для оценки внутрилабораторной повторяемости.

4 Сущность метода

4.1 Внутренний стандарт оксигената, который не оказывает влияние на определение, например 1,2-диметоксиэтан (диметиловый эфир этиленгликоля), добавляют в количественной пропорции к образцу бензина. Представительную аликвоту образца с внутренним стандартом вводят в газовый хроматограф, оснащенный капиллярной колонкой, которая обеспечивает разделение оксигенатов. Углеводороды и оксигенаты элюируют из колонки, но кислород-селективный пламенно-ионизационный детектор (OFID) детектирует только оксигенаты. Описание детектора приведено в разделе 6.

4.2 Для определения значений времени удерживания и относительных массовых коэффициентов отклика анализируемых оксигенатов используют калибровочные смеси. Рекомендуемые калибровочные материалы указаны в 8.2.

4.3 Площадь пика каждого оксигената в бензине определяют относительно площади пика внутреннего стандарта. Содержание каждого оксигената вычисляют по данным калибровки каждого оксигената с помощью квадратичной аппроксимации методом наименьших квадратов.

Примечание 1 — Установлено, что в качестве внутреннего стандарта можно использовать 1,2-диметоксиэтан. Можно использовать другие оксигенаты при условии, что они отсутствуют в образце и не оказывают влияние на любое определяемое соединение.

5 Назначение и применение

5.1 В смешанном бензине важным является определение органических кислородсодержащих соединений. Спирты, эфиры и другие оксигенаты добавляют в бензин для повышения октанового числа и снижения выбросов окиси углерода. Их следует добавлять в соответствующих концентрациях и соотношениях для соответствия нормативным ограничениям и предотвращения фазового разделения и проблем, связанных с работой или эффективностью двигателя.

5.2 Настоящий метод обеспечивает достаточную селективность и чувствительность для определения оксигенатов в образцах бензина без влияния на определение углеводородной матрицы.

6 Принцип работы кислород-селективного пламенно-ионизационного детектора (OFID)

6.1 Система селективного детектирования органического кислорода состоит из реактора крекинга, реактора гидрогенизации (метанайзера) и пламенно-ионизационного детектора (FID). Реактор крекин-

га, устанавливаемый в систему непосредственно после газохроматографической капиллярной колонки, состоит из платино-родиевой (Pt/Rh) капиллярной трубки. Из кислородсодержащих соединений образуется окись углерода (CO) в соответствии с реакцией

$$C_xH_yO_z \rightarrow zCO + (y/2)H_2 + (x - z)C. \quad (1)$$

6.2 На платино-родиевой трубке реактора крекинга образуется избыточный слой сажи при введении углеводородов из образца и/или из дополнительной системы ввода углеводородов (например, пентана или гексана) в зависимости от его конструкции. Слой сажи способствует реакции крекинга и подавляет отклик углеводорода.

6.3 В реакторе гидрогенизации образующаяся окись углерода превращается в метан по реакции

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O. \quad (2)$$

Затем CH_4 детектируется пламенно-ионизационным детектором (FID).

6.4 Реактор гидрогенизации (метанайзер) состоит из короткой, открытой, стеклянной капиллярной трубки (PLOT), покрытой пористым слоем оксида алюминия с адсорбированным никелевым катализатором, или трубки из нержавеющей стали, содержащей катализатор на основе никеля. В зависимости от изготовителя прибора его устанавливают в пламенно-ионизационный детектор или перед ним, он работает в диапазоне от 350 °C до 450 °C.

Примечание 2 — Бензины с высоким содержанием серы могут вызывать потерю чувствительности детектора, ограничивая тем самым количество анализируемых образцов без замены катализатора.

7 Аппаратура

7.1 Газовый хроматограф

Можно использовать любой газовый хроматограф, имеющий следующие характеристики:

7.1.1 Устройство программирования температуры колонки

Хроматограф должен обеспечивать воспроизводимое линейное программирование температуры в диапазоне, обеспечивающем разделение анализируемых компонентов.

7.1.2 Система ввода пробы

Любая система, обеспечивающая ввод от 0,1 до 1,0 мкл представительной жидкой пробы в делитель потока газового хроматографа. Можно использовать микрошприцы, автосамплеры и краны-дозаторы. Устройство для ввода проб с делением потока должно обеспечивать точное регулирование соотношения деления в диапазоне от 10:1 до 500:1.

7.1.3 Регулирование потока газа-носителя и детекторного газа

Постоянный контроль потока газа-носителя и детекторного газа является важным фактором для достижения оптимальных и достоверных аналитических характеристик. Для контроля используют регуляторы давления и ограничители фиксированного потока. Скорость потока газа измеряют любыми соответствующими средствами. Давление подачи газа в газовый хроматограф должно быть не менее чем на 70 кПа (10 psig) выше заданного давления газа в приборе для компенсации противодавления в системе. Как правило, в системе подачи достаточно давление 550 кПа (50 psig).

7.2 Система кислород-селективного пламенно-ионизационного детектора (OFID) состоит из реактора крекинга, метанайзера и пламенно-ионизационного детектора. Схема типовой системы OFID показана на рисунке 1.

7.2.1 Детектор должен обеспечивать типовые характеристики, приведенные в ASTM E 594 (таблица 1), при работе в нормальном режиме в соответствии с рекомендациями изготовителя.

7.2.2 Детектор должен обеспечивать следующие характеристики:

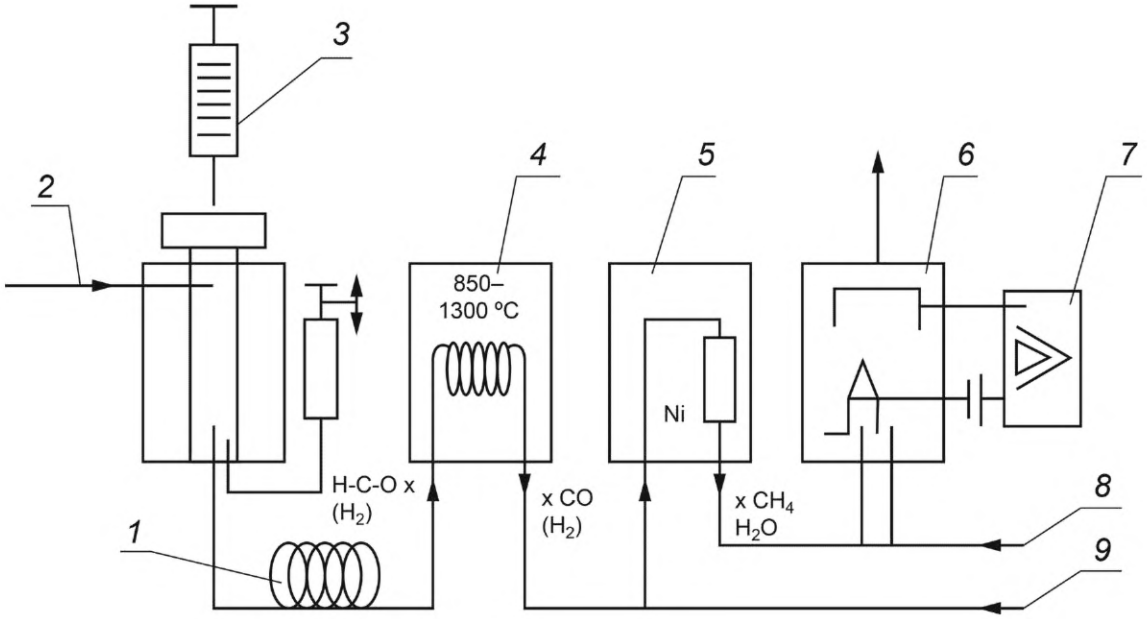
a) линейность, равную или более чем 10^3;

b) чувствительность по кислороду не более 100 ppm по массе (1 нг O/s);

c) селективность по кислородсодержащим соединениям на 10^6 выше селективности по углеводородам;

d) отсутствие помех от совместно элюирующих соединений при вводе от 0,1 до 1,0 мкл пробы;

e) эквимолярный отклик по кислороду.



1 — капиллярная колонка; *2* — подача газа-носителя +H_2+nC_5; *3* — ввод пробы; *4* — реактор крекинга; *5* — метанайзер; *6* — пламенно-ионизационный детектор ; *7* — электрометр; *8* — подача воздуха; *9* — подача водорода

Рисунок 1 — Схема кислород-селективного пламенно-ионизационного детектора (OFID)

7.3 Колонка

Используют открытую капиллярную колонку из плавленого кварца длиной 60 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащую слой привитой жидкой фазы метилсилоксана толщиной 1,0 мкм. Можно использовать равноценные колонки, которые обеспечивают разделение всех анализируемых оксигенатов.

7.4 Интегратор

Используют электронное интегрирующее устройство или компьютер. Устройство и программное обеспечение должны иметь следующие функции:

7.4.1 Графическое представление хроматограммы.

7.4.2 Цифровое отображение площадей хроматографических пиков.

7.4.3 Идентификация пиков по времени удерживания.

7.4.4 Вычисление и использование коэффициентов отклика.

7.4.5 Вычисление внутреннего стандарта и представление данных.

8 Реактивы и материалы

8.1 Чистота реактивов

Следует использовать реактивы квалификации ч. д. а. Если нет других указаний, все реактивы должны соответствовать требованиям спецификаций Комиссии по аналитическим реактивам Американского химического общества[1)]. Можно использовать реактивы другой квалификации, если установлено, что чистота реактива не снижает точности определения.

[1)] Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications, American Chemical Society , Washington, D.C. (Химические реактивы. Спецификация Американского химического общества, Вашингтон, округ Колумбия). Предложения по проверке реативов, не включенных в перечни Американского химического общества — см. Analar Standards for Laboratory Chemicals, BDH Ltd, Poole, Dorset, U.K. (Чистые образцы для лабораторных химикатов), а также the United States Pharmacopeia and National Formulary, U.S. Pharmacopeia Convention, Inc. (USPC), Rocville, MD. (Фармакопея США и национальный фармакологический справочник).

8.2 Калибровочные материалы

Для калибровки детектора можно использовать следующие соединения: метанол, этанол, *н*-пропанол, изопропанол, *н*-бутанол, *трет*-бутанол, *втор*-бутанол, изобутанол, *трет*-пентанол, метил-*трет*-бутиловый эфир (MTBE), *трет*-амилметиловый эфир (TAME), этил-*трет*-бутиловый эфир (ETBE), диизопропиловый эфир (DIPE) (**Предупреждение** — Эти материалы являются легковоспламеняющимися и могут быть вредны или смертельны при проглатывании, вдыхании или абсорбции через кожу).

8.3 Внутренний стандарт

Используют одно из соединений, указанных в 8.2, которое отсутствует в образце. Если предполагают, что все материалы, приведенные в 8.2, присутствуют в испытуемом образце, то используют другой органический оксигенат высокого класса чистоты, который можно отделить от всех других присутствующих оксигенатов (например, 1,2-диметоксиэтан).

8.4 Усилитель разложения углеводородов (Dopant)

Если предусмотрено конструкцией OFID, то в качестве углеводородной добавки для реактора крекинга используют пентан квалификации х. ч. (**Предупреждение** — Пентан является легковоспламеняющимся и вредным при вдыхании).

8.5 Газы, используемые в оборудовании

Газы, подаваемые в газовый хроматограф и детектор:

8.5.1 Нулевой воздух (**Предупреждение** — Сжатый воздух является газом под высоким давлением, поддерживающим горение).

8.5.2 Водород класса чистый, чистотой не менее 99,9 % мол. (**Предупреждение** — Водород является легковоспламеняющимся газом под высоким давлением).

8.5.3 Гелий или азот в качестве газа-носителя колонки чистотой не менее 99,995 % мол. или смесь из 95 % гелия и 5 % водорода в зависимости от конструкции прибора (**Предупреждение** — Гелий и азот являются сжатыми газами под высоким давлением).

8.5.4 Рекомендуется дополнительная очистка газа-носителя, воздуха и водорода. Для удаления воды, кислорода и углеводородов из газов используют молекулярные сита, драйерит (безводный $CaSO_4$), активированный уголь и другие соответствующие реагенты.

8.6 Контейнер для образца

Для приготовления калибровочного стандартного образца и образца для анализа используют стеклянные виалы с обжимными или винтовыми крышками с самоуплотняющимися резиновыми мембранами с политетрафторэтиленовым (PTFE) покрытием.

9 Подготовка аппаратуры

9.1 Хроматограф и кислород-селективный пламенно-ионизационный детектор (OFID)

Прибор и детектор готовят к работе в соответствии с инструкциями изготовителя. Устанавливают капиллярную колонку в соответствии с ASTM E 1510. Регулируют рабочие условия для обеспечения разделения всех анализируемых оксигенатов. В таблице 1 приведены типовые условия при использовании колонки, указанной в 7.3.

Таблица 1 — Типовые рабочие условия

Показатель	Условия
Температура, °С	
Инжектор	250
Колонка	50 °С (выдержка 10 мин), повышение до температуры 250 °С со скоростью 8 °С/мин

Окончание таблицы 1

Показатель	Условия
Температура, °С	
Метанайзер детектора	350 — 450
Реактор крекинга	850 — 1300
Скорость потока, мл/мин	
Газ-носитель колонки	1
Детекторные газы	Воздух — 300
	Водород — 30
Вспомогательный газ (для усилителя разложения, при наличии)	Водород — 0,6
Объем пробы	0,1 — 1,0 мкл[A)]
Соотношение деления	100 — 1

[A)] Объем пробы и соотношение деления следует устанавливать таким образом, чтобы оксигенаты в диапазоне от 0,1 % масс. до 20,0 % масс. элюировали из колонки и линейно измерялись детектором. Каждая лаборатория должна устанавливать и контролировать условия, необходимые для обеспечения линейности индивидуальных приборов. Нелинейность при использовании кислород-селективного пламенно-ионизационного детектора (OFID) в основном может наблюдаться для образцов с высоким содержанием индивидуальных оксигенатов и может быть компенсирована уменьшением объема пробы и увеличением соотношения деления или разбавлением пробы бензином, не содержащим оксигенаты. В большинстве случаев используют объем пробы 0,5 мкл и соотношение деления 100:1.

9.2 Рабочие характеристики системы

В начале каждого рабочего дня в хроматограф вводят образец бензина без оксигенатов для подтверждения минимального отклика углеводородов. При обнаружении отклика углеводородов OFID работает неэффективно и перед анализом образца должен быть оптимизирован в соответствии с инструкциями изготовителя.

10 Калибровка и стандартизация

10.1 Идентификация времени удерживания

Определяют время удерживания каждого кислородсодержащего компонента, вводя небольшие количества отдельно или в составе известных смесей. В таблице 2 приведены типовые значения времени удерживания для оксигенатов, элюирующихся из колонки с метилсилоксаном длиной 60 м, с программируемой температурой в соответствии с условиями по таблице 1. Хроматограмма смеси оксигенатов приведена на рисунке 2.

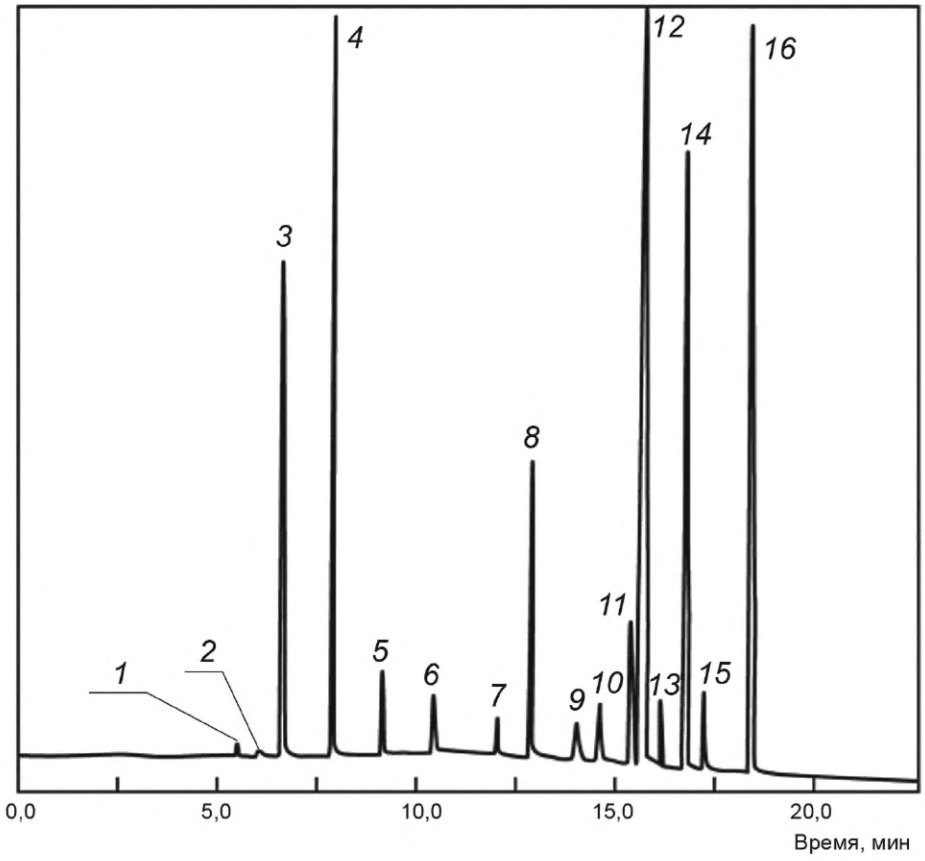
Таблица 2 — Время удерживания оксигенатов, относительные коэффициенты отклика и молекулярные массы

Соединение	Время удерживания, мин	Молекулярная масса	Относительный коэффициент отклика [A), B)]	Относительный коэффициент отклика [B),C)]
Растворенный кислород	5,33	32,0	*D)*	*D)*
Вода	5,89	18,0	*D)*	*D)*
Метанол	6,45	32,0	0,70	0,98
Этанол	7,71	46,1	0,99	0,97
Изопропанол	8,97	60,1	1,28	0,96
трет-Бутанол	10,19	74,1	1,63	0,99

Окончание таблицы 2

Соединение	Время удерживания, мин	Молекулярная масса	Относительный коэффициент отклика [A), B)]	Относительный коэффициент отклика [B),C)]
н-Пропанол	11,76	60,1	1,30	0,98
MTBE	12,73	88,2	1,90	0,97
втор-Бутанол	13,92	74,1	1,59	0,97
DIPE	14,53	102,2	2,26	1,00
Изобутанол	15,32	74,1	1,64	0,99
ETBE	15,49	102,2	2,25	0,99
трет-Пентанол	15,97	88,1	2,03	1,04
1,2-Диметоксиэтан	16,57	90,1	1,00	1,00
н-Бутанол	17,07	74,1	1,69	1,03
TAME	18,23	102,2	2,26	1,00

[A)] Вычислен по содержанию кислородсодержащего соединения в процентах по массе.
[B)] Относительно 1,2-диметоксиэтана.
[C)] Вычислено по содержанию кислорода в процентах по массе.
[D)] Не определено.



1 — растворенный кислород; *2* — вода; *3* — метанол; *4* — этанол; *5* — изопропанол; *6* — *трет*-бутанол; *7* — *н*-пропанол; *8* — MTBE; *9* — *втор*-бутанол; *10* — DIPE; *11* — изобутанол; *12* — ETBE; *13* — *трет*-пентанол; *14* — 1,2-диметоксиэтан; *15* — *н*-бутанол; *16* — TAME

Рисунок 2 — Хроматограмма смеси оксигенатов

10.2 Приготовление калибровочных образцов

Калибровочные образцы готовят гравиметрически по ASTM D 4307 путем смешивания органических кислородсодержащих соединений известных масс (например, приведенных в 8.2) с известной массой внутреннего стандарта и разбавления до известной массы бензином, не содержащим оксигенатов. Калибровочные образцы должны содержать те же оксигенаты (в аналогичных концентрациях), которые предположительно присутствуют в испытуемом образце. Перед приготовлением стандартных образцов определяют чистоту исходных кислородсодержащих компонентов и вносят поправки на обнаруженные примеси. По возможности используют исходные компоненты чистотой не менее 99,9 %. Корректируют чистоту компонентов по содержанию воды, определяемому по ASTM D 1744 или ASTM D 1064. Стандартные образцы контроля качества аналитик может приготовить из тех же исходных кислородсодержащих компонентов. Стандартные образцы контроля качества готовят из отдельных партий готовых разбавленных стандартных образцов.

10.2.1 Определяют массу стеклянного контейнера для образца с крышкой с самоуплотняющейся резиновой мембраной с политетрафторэтиленовым покрытием (PTFE). Переносят некоторое количество оксигената в контейнер для образца и записывают массу оксигената с точностью до 0,1 мг. Повторяют эту процедуру для дополнительно анализируемых оксигенатов, за исключением внутреннего стандарта. Разбавляют оксигенаты до требуемой концентрации бензином, не содержащим оксигенатов. Записывают массу добавленного бензина с точностью до 0,1 мг и маркируют стандартный образец в соответствии с количеством (% масс.) каждого добавленного оксигената. Для предотвращения нарушения линейности калибровки из-за возможности утечки и/или потерь углеводородов содержание чистого индивидуального компонента в этих стандартных образцах не должно превышать 20 % масс. Для минимизации испарения легких (низкокипящих) компонентов перед приготовлением стандартных образцов охлаждают все реагенты и бензин.

10.2.2 Определяют массу стеклянного контейнера для образца с крышкой с самоуплотняющейся резиновой мембраной, с политетрафторэтиленовым (PTFE) покрытием, с содержимым, подготовленным по 10.2.1. Добавляют внутренний стандарт (например, 1,2-диметоксиэтан) и записывают массу с точностью до 0,1 мг. Масса внутреннего стандарта должна составлять от 2 % до 6 % массы калибровочного образца.

10.2.3 Тщательно перемешивают подготовленный стандартный образец и переносят примерно 2 $см^3$ раствора в виалу, совместимую с автосамплером, если используют такое оборудование.

10.2.4 Для каждого из предполагаемых оксигенатов готовят не менее пяти стандартных образцов с разными концентрациями. Концентрация оксигената в стандартных образцах должна быть по возможности равномерно распределена в рамках диапазона концентраций, и образцы могут содержать более одного оксигената. Стандартные образцы должны включать холостой стандарт с нулевой концентрацией оксигената. Для других интересующих оксигенатов готовят дополнительные стандартные образцы.

Примечание 3 — Во избежание загрязнения образца оксигенатами необходимо выполнить холостое определение после анализа калибровочного образца, содержащего высокую концентрацию оксигенатов.

10.3 Стандартизация

Анализируют калибровочные образцы и, используя метод наименьших квадратов, строят калибровочную кривую зависимости коэффициентов отклика детектора для стандартных образцов оксигенатов от отношения их масс.

10.3.1 Вычисляют коэффициент отклика детектора rsp_s по формуле

$$rsp_s = (A_s/A_i), \quad (3)$$

где A_s — площадь пика кислородсодержащего соединения в калибровочном образце;

A_i — площадь пика внутреннего стандарта в калибровочном образце и коэффициент отношения масс amt_s

$$amt_s = (W_s/W_i), \quad (4)$$

где W_s — масса кислородсодержащего соединения в калибровочном образце, г;

W_i — масса внутреннего стандарта в калибровочном образце, г, для каждого уровня каждого оксигената s.

10.3.2 Для каждого оксигената s в калибровочном наборе получают квадратичное уравнение аппроксимации методом наименьших квадратов в следующей форме (график проходит через начало координат)

$$rsp_s = (b_o)(amt_s) + b_i(amt_s)^2, \quad (5)$$

где rsp_s — коэффициент отклика детектора для оксигената s (ось y);
b_o — коэффициент линейной регрессии для оксигената s;
amt_s — коэффициент отношения масс для оксигената s (ось x);
b_i — коэффициент квадратичной регрессии.

10.3.3 На рисунке 3 приведен пример квадратичной аппроксимации методом наименьших квадратов для МТВЕ и результирующее уравнение. Проверяют значение корреляции r^2 для каждого калибровочного оксигената. Значение r^2 должно быть не менее 0,99.

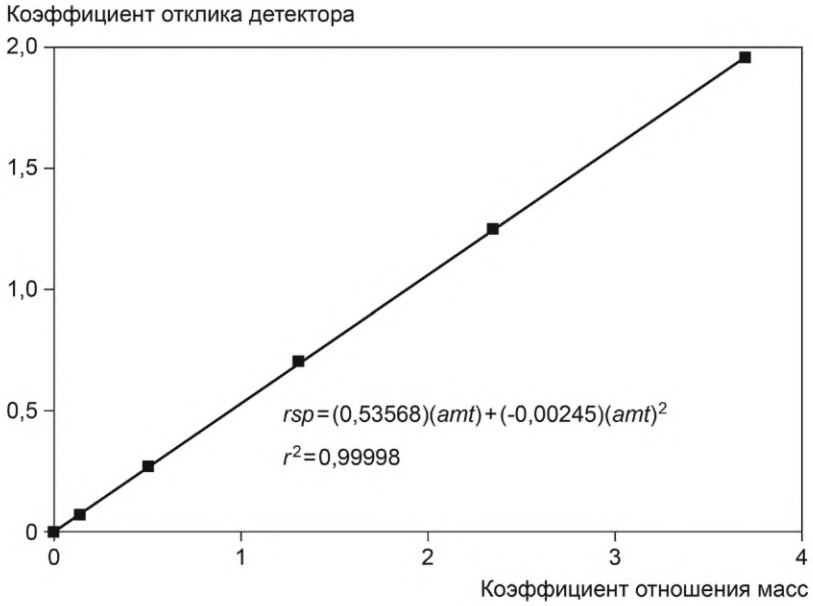


Рисунок 3 — Пример квадратичной аппроксимации методом наименьших квадратов для МТВЕ

11 Проведение испытаний

11.1 Хранят образцы в холодильнике до готовности к выполнению анализа. Перед началом анализа доводят образцы до температуры окружающей среды.

11.2 Взвешивают контейнер для образца с крышкой с самоуплотняющейся резиновой мембраной с политетрафторэтиленовым (PTFE) покрытием. Переносят от 1 до 10 г образца в контейнер и герметично закрывают. Взвешивают контейнер с образцом с точностью до 0,1 мг и записывают массу испытуемого образца.

11.3 Во взвешенный контейнер с образцом вводят через резиновую мембрану такой объем внутреннего стандарта, который использовали при подготовке стандартных образцов. Записывают массу добавленного внутреннего стандарта с точностью до 0,1 мг. Масса внутреннего стандарта должна быть в диапазоне от 2 % до 6 % от массы испытуемого образца, но не менее 50 мг.

11.4 Тщательно перемешивают образец (бензин плюс внутренний стандарт). Переносят аликвоту раствора в виалу, совместимую с автосамплером, если используют такое оборудование. Герметично закрывают виалу крышкой с септой с политетрафторэтиленовым (PTFE) покрытием.

11.5 Вводят соответствующее количество образца (от 0,1 до 1,0 мкл), содержащего внутренний стандарт, в хроматограф с использованием того же метода и объема образца, что и для калибровочных стандартов. Объем испытуемого образца не должен превышать емкость колонки или линейность детектора.

11.6 Получают площади пиков и время удерживания с помощью электронного интегратора или компьютера и, при необходимости, самописца.

12 Вычисления и оформление результатов

12.1 Вычисляют содержание каждого идентифицированного оксигената в массовых процентах.

12.1.1 После идентификации оксигенатов по значениям их времени удерживания получают площади пиков всех калибровочных оксигенатов и площадь пика внутреннего стандарта. Вычисляют коэффициент отклика детектора rsp_s для каждого из оксигенатов по формуле (3) (см. 10.3.1).

12.1.2 Вычисляют коэффициент отношения масс amt_s для каждого идентифицированного оксигената в образце бензина, подставляя коэффициент отклика детектора для каждого оксигената rsp_s и коэффициент квадратичной регрессии по формуле (5) (см. 10.3.1).

12.1.3 Вычисляют содержание каждого идентифицированного оксигената w_s , % масс., в бензине по формуле

$$w_s = \frac{(amt_s)(W_i)(100\,\%)}{W_g}, \qquad (6)$$

где amt_s — коэффициент отношения масс, определенный по 12.1.2;

W_i — масса внутреннего стандарта, добавленного в образец бензина, г;

W_g — масса образца бензина, г.

12.1.4 Если содержание любого оксигената в массовых процентах превышает его калибровочный диапазон, то образец гравиметрически разбавляют бензином, не содержащим оксигенатов, до концентрации в пределах калибровочного диапазона и анализируют разбавленный образец по разделу 11 и 12.1. Корректируют все значения содержания оксигенатов в массовых процентах умножением на коэффициент разбавления.

12.2 Вычисляют общее содержание неидентифицированных оксигенатов в массовых процентах по данным, полученным для МТВЕ.

12.2.1 Суммируют площади пиков неидентифицированных оксигенатов. Не учитывают площади пиков растворенного кислорода, воды и внутреннего стандарта. Вычисляют коэффициент отклика детектора rsp_s для суммированных площадей неидентифицированных оксигенатов по формуле (3) (см. 10.3.1).

12.2.2 Вычисляют коэффициент отношения масс amt_s для неидентифицированных оксигенатов в образце бензина по формуле (5) (см. 10.3.1), используя коэффициент отклика детектора (определенный по 12.2.1) и коэфициенты уравнения калибровочной кривой для МТВЕ.

12.2.3 Общее содержание неидентифицированных оксигенатов (% масс.) определяют по формуле (6) (см. 12.1.3) в пересчете на МТВЕ.

12.3 Вычисляют общее содержание кислорода в массовых процентах в образце бензина следующим образом.

12.3.1 Преобразуют содержание каждого индивидуального идентифицированного оксигената в массовых процентах в содержание кислорода в массовых процентах и суммируют по формулам:

$$O_{cal} = \Sigma \frac{(w_s)(16{,}0)(N_s)}{M_s} \qquad (7)$$

или

$$O_{cal} = \frac{[w_1][16{,}0][N_1]}{M_1} + \frac{[w_2][16{,}0][N_2]}{M_2} + \ldots, \qquad (8)$$

где O_{cal} — общее содержание кислорода в идентифицированных оксигенатах, % масс.;

w_s — содержание каждого оксигената, определенное по формуле (6), % масс.;

16,0 — атомная масса кислорода;

N_s — число атомов кислорода в молекуле оксигената;

M_s — молекулярная масса оксигената, указанная в таблице 2.

12.3.2 Преобразуют общее содержание неидентифицированных оксигенатов в массовых процентах в пересчете на МТВЕ в содержание кислорода в массовых процентах по формуле

$$O_{uncal} = \frac{(w_{su})(16{,}0)(N_s)}{M_s}, \qquad (9)$$

где O_{uncal} — общее содержание кислорода в неидентифицированных оксигенатах, % масс.;

w_{su} — содержание неидентифицированных оксигенатов в пересчете на MTBE, % масс.;
16,0 — атомная масса кислорода;
N_s — число атомов кислорода в молекуле MTBE;
M_s — молекулярная масса MTBE, приведенная в таблице 2.

12.3.3 Вычисляют общее содержание кислорода в массовых процентах в образце бензина, суммируя значения идентифицированных и неидентифицированных компонентов :

$$O_{tot} = O_{cal} + O_{uncal} . \quad (10)$$

12.4 Записывают содержание каждого идентифицированного оксигената в массовых процентах с точностью до 0,01 %. Также записывают общее содержание кислорода в массовых процентах в образце бензина с точностью до 0,1 %.

13 Контроль качества

13.1 Ежедневно проверяют внутрилабораторную повторяемость и точность анализа.

13.1.1 Внутрилабораторная повторяемость:

13.1.1.1 Стандартные образцы контроля качества можно приготовить из тех же кислородсодержащих исходных материалов, приготовленных по 10.2 и соответствующих диапазону, приведенному в 13.1.1.4.

13.1.1.2 Готовят и анализируют дважды стандартные образцы контроля качества в соотношении один образец на анализируемую партию или минимум один образец на десять образцов, в зависимости от того, что выполняют чаще.

13.1.1.3 Каждый образец испытывают, соблюдая все этапы подготовки образца.

13.1.1.4 Допустимый диапазон R для образцов должен соответствовать следующим пределам:

Оксигенат	Содержание, % масс.	Верхний предел диапазона, % масс.
Метанол	от 0,20 до 1,00	0,010 + 0,043C
Метанол	от 0,20 до 1,00	0,053C
Этанол	от 0,20 до 1,00	0,053C
Метил-*трет*-бутиловый эфир (MTBE)	от 0,20 до 1,00	0,069 + 0,029C
Диизопропиловый эфир (DIPE)	от 0,20 до 1,00	0,048C
Этил-*трет*-бутиловый эфир (ETBE)	от 0,20 до 1,00	0,074C
трет-Амилметиловый эфир (TAME)	от 0,20 до 1,00	0,060C,

где $C = (C_0 + C_d)/2$;
$R = |C_0 - C_d|$;
C_0 — концентрация в исходном образце;
C_d — концентрация в образце.

13.1.2 При превышении указанных пределов определяют источники погрешности анализа, вносят соответствующие корректировки и повторно выполняют все анализы, включая анализ последнего образца, подтверждающий соответствие спецификациям.

13.2 Внутрилабораторная точность

13.2.1 Если измеренная концентрация в стандартном образце контроля качества не соответствует диапазону теоретической концентрации (100,00 ± 6,00) % для выбранного оксигената с содержанием 1,0 % или более, то определяют источники погрешности анализа, вносят соответствующие корректировки и повторно выполняют все анализы, включая анализ последнего стандартного образца, подтверждающий соответствие спецификациям.

13.2.2 Независимые стандартные образцы можно приобрести или подготовить из материалов, которые не используются для подготовки стандартных образцов контроля качества и которые должны быть приготовлены другим аналитиком. Для установленных пределов, указанных в 13.2.2.2, концентрация стандартных образцов должна соответствовать диапазону, указанному в 13.1.1.4.

13.2.2.1 Независимые стандартные образцы анализируют, исходя из соотношения один независимый стандартный образец на анализируемую партию или не менее одного независимого стандартного образца на сто образцов в зависимости от того, что выполняют более часто.

13.2.2.2 Если измеренная концентрация в независимом стандартном образце не соответствует диапазону теоретической концентрации (100,00 ± 10,00) % для выбранного оксигената с содержанием 1,0 % масс. или более, то определяют источники погрешности анализа, вносят соответствующие корректировки и повторно выполняют все анализы, включая анализ последнего независимого стандартного образца, подтверждающий соответствие спецификациям.

13.3 Для контроля вариации измерений стандартных образцов контроля качества и независимых стандартных образцов с целью оптимизации регистрации выбросов и обеспечения стабильного процесса измерения можно использовать контрольные карты.

14 Прецизионность и смещение

14.1 Результаты были получены на основании сличения результатов круговых измерений 13 оксигенатов и общего содержания кислорода в 12 образцах бензина в 10 лабораториях. Прецизионность метода установлена по результатам статистической обработки результатов межлабораторных исследований с использованием 1,2-диметоксиэтана в качестве внутреннего стандарта.

14.1.1 Повторяемость

Расхождение результатов последовательных испытаний, полученных одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных рабочих условиях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении настоящего метода, может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати (см. таблицу 3).

Повторяемость для оксигенатов в бензине

Компонент	Повторяемость
Метанол (MeOH)	0,07 ($X^{0,49}$) [A]
Этанол (EtOH)	0,03 ($X^{0,92}$)
Изопропанол (iPA)	0,04 ($X^{0,54}$)
трет-Бутанол (tBA)	0,05 ($X^{0,65}$)
н-Пропанол (nPA)	0,04 ($X^{0,35}$)
Метил-*трет*-бутиловый эфир (MTBE)	0,05 ($X^{0,58}$)
втор-Бутанол (sBA)	0,03 ($X^{0,54}$)
Диизопропиловый эфир (DIPE)	0,05 ($X^{0,65}$)
Изобутанол (iBA)	0,03 ($X^{0,79}$)
Этил-*трет*-бутиловый эфир (ETBE)	0,04 ($X^{0,86}$)
трет-Пентанол (tAA)	0,05 ($X^{0,41}$)
н-Бутанол (nBA)	0,06 ($X^{0,46}$)
трет-Амилметиловый эфир (TAME)	0,04 ($X^{0,58}$)
Общее содержание кислорода	0,03 ($X^{0,93}$)

[A] X — Среднеарифметическое значение содержания компонента, % масс.

Т а б л и ц а 3 — Повторяемость, определенная на основании результатов межлабораторных сравнительных исследований

В процентах по массе

Содержание компонента	Повторяемость													
	MeOH	EtOH	iPA	tBA	nPA	MTBE	sBA	DIPE	iBA	ETBE	tAA	nBA	TAME	Общее содержание кислорода
0,20	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03	0,03	0,02	—
0,50	0,05	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,01	0,04	0,04	0,03	—
1,00	0,07	0,03	0,04	0,05	0,04	0,05	0,03	0,05	0,03	0,04	0,05	0,06	0,04	0,03
2,00	0,10	0,06	0,06	0,08	0,05	0,07	0,04	0,08	0,05	0,07	0,07	0,08	0,06	0,06
3,00	0,12	0,08	0,07	0,10	0,06	0,09	0,05	0,10	0,07	0,10	0,08	0,10	0,08	0,08
4,00	0,13	0,11	0,08	0,12	0,06	0,11	0,06	0,12	0,09	0,13	0,09	0,11	0,09	0,11
5,00	0,15	0,13	0,09	0,14	0,07	0,13	0,07	0,14	0,11	0,16	0,10	0,13	0,10	0,13
6,00	0,17	0,16	0,10	0,16	0,07	0,14	0,08	0,16	0,12	0,19	0,10	0,14	0,11	—
10,00	0,22	0,25	0,14	0,22	0,09	0,19	0,10	0,22	0,18	0,29	0,13	0,17	0,15	—
12,00	0,24	0,29	0,15	0,25	0,09	0,21	0,11	0,25	0,21	0,34	0,14	0,19	0,17	—
14,00	—	—	—	—	—	0,23	—	0,28	—	0,39	—	—	0,18	—
16,00	—	—	—	—	—	0,25	—	0,30	—	0,43	—	—	0,20	—
20,00	—	—	—	—	—	0,28	—	0,35	—	0,53	—	—	0,23	—
Воспроизводимость														
0,20	0,06	0,07	0,06	0,05	0,04	0,02	0,05	0,05	0,05	0,07	0,07	0,14	0,08	—
0,50	0,14	0,16	0,13	0,11	0,09	0,05	0,10	0,10	0,11	0,14	0,12	0,18	0,15	—
1,00	0,25	0,27	0,21	0,20	0,17	0,10	0,17	0,16	0,19	0,25	0,18	0,22	0,24	0,13
2,00	0,45	0,47	0,35	0,28	0,31	0,19	0,28	0,26	0,34	0,43	0,26	0,27	0,39	0,23
3,00	0,64	0,65	0,47	0,48	0,45	0,28	0,38	0,35	0,47	0,60	0,33	0,31	0,51	0,32
4,00	0,82	0,82	0,59	0,61	0,58	0,37	0,47	0,43	0,60	0,75	0,39	0,33	0,62	0,41
5,00	1,00	0,98	0,69	0,72	0,70	0,46	0,55	0,50	0,72	0,89	0,44	0,36	0,73	0,49
6,00	1,17	1,13	0,79	0,84	0,82	0,55	0,63	0,57	0,84	1,03	0,48	0,38	0,83	—
10,00	1,81	1,70	1,15	1,26	1,29	0,89	0,91	0,82	1,28	1,54	0,64	0,44	1,17	—
12,00	2,12	1,97	1,32	1,46	1,51	1,06	1,04	0,93	1,49	1,78	0,71	0,46	1,33	—
14,00	—	—	—	—	—	1,23	—	1,04	—	2,01	—	—	1,48	—
16,00	—	—	—	—	—	1,39	—	1,15	—	2,23	—	—	1,63	—
20,00	—	—	—	—	—	1,72	—	1,34	—	2,66	—	—	1,90	—

14.1.2 Воспроизводимость

Расхождение результатов двух единичных и независимых испытаний, полученных разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени, может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати (см. таблицу 3).

Воспроизводимость для оксигенатов в бензине

Компонент	Воспроизводимость
Метанол (MeOH)	0,25 ($X^{0,86}$)[A)]
Этанол (EtOH)	0,27 ($X^{0,80}$)
Изопропанол (iPA)	0,21 ($X^{0,71}$)
трет-Бутанол (iBA)	0,20 ($X^{0,80}$)
н-Пропанол (nPA)	0,17 ($X^{0,88}$)
Метил-*трет*-бутиловый эфир (MTBE)	0,10 ($X^{0,95}$)
втор-Бутанол (sBA)	0,17 ($X^{0,73}$)
Диизопропиловый эфир (DIPE)	0,16 ($X^{0,65}$)
Изобутанол (iBA)	0,19 ($X^{0,83}$)
Этил-*трет*-бутиловый эфир (ETBE)	0,25 ($X^{0,79}$)
трет-Пентанол (tAA)	0,18 ($X^{0,55}$)
н-Бутанол (nBA)	0,22 ($X^{0,30}$)
трет-Амилметиловый эфир (TAME)	0,24 ($X^{0,69}$)
Общее содержание кислорода	0,13 ($X^{0,83}$)

[A)] X — Среднеарифметическое значение содержания компонента (% масс.).

14.2 Смещение

В настоящее время смещение не установлено.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных стандартов ASTM межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного стандарта ASTM	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
ASTM D 1744	—	*
ASTM D 4057	NEQ	ГОСТ 31873—2012 «Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб»
ASTM D 4175	—	*
ASTM D 4307	—	*
ASTM E 594	—	*
ASTM E 1064	—	*
ASTM E 1510	—	*

* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык данного стандарта ASTM.

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандарта:

- NEQ — неэквивалентный стандарт.

УДК 665.73:543.544 МКС 71.080.60 IDT

Ключевые слова: бензин, определение содержания оксигенатов, метод газовой хроматографии, селективное детектирование по кислороду, пламенно-ионизационный детектор

Редактор *Е.И. Мосур*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *А.А. Ворониной*

Сдано в набор 28.03.2019. Подписано в печать 05.04.2019. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 1,86.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении 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