МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ EN 1601— 2017

НЕФТЕПРОДУКТЫ ЖИДКИЕ

Бензин неэтилированный. Определение органических кислородсодержащих соединений и общего содержания органически связанного кислорода методом газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора по кислороду (O-FID)

[EN 1601:2014, Liquid petroleum products — Unleaded petrol — Determination of organic oxygenate compounds and total organically bound oxygen content by gas chromatography (O-FID), IDT]

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2018

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Научно-производственным республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС) на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Государственным комитетом по стандартизации Республики Беларусь

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 30 марта 2017 г. № 97-П)

За принятие стандарта 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
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31 октября 2018 г. № 901-ст межгосударственный стандарт ГОСТ EN 1601—2017 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2019 г.

5 Настоящий стандарт идентичен европейскому стандарту EN 1601:2014 «Нефтепродукты жидкие. Бензин неэтилированный. Определение органических кислородсодержащих соединений и общего содержания органически связанного кислорода газовой хроматографией (O-FID)» [«Liquid petroleum products — Unleaded petrol — Determination of organic oxygenate compounds and total organically bound oxygen content by gas chromatography (O-FID)», IDT].

Европейский стандарт EN 1601:2014 разработан Техническим комитетом по стандартизации CEN/TC 19 «Газовые и жидкие топлива, смазочные материалы и родственные продукты нефтяного, синтетического и биологического происхождения».

Наименование настоящего стандарта изменено по отношению к наименованию указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5 (подраздел 3.6).

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

6 ВЗАМЕН ГОСТ EN 1601—2012

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

© Стандартинформ, оформление, 2018

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

Введение

Настоящий стандарт идентичен европейскому стандарту EN 1601:2014, который был разработан взамен EN 1601:1997.

Основные изменения в новой версии EN 1601 по отношению к предыдущей сводятся к следующему:

- включена методика разбавления при определении кислородсодержащих соединений с массовой долей более 15 % (*m*/*m*). В данной методике, подробно описанной в разделе 9, пробу разбавляют бензином без оксигенатов (в соотношении 1 : 1 или 1 : 2 по массе) перед добавлением внутреннего стандарта и проведением испытания. Для метода испытания с использованием разбавления оценка показателей прецизионности не проводилась;

- установленные ранее показатели прецизионности относились к содержанию кислородсодержащих соединений в диапазоне от 1,5 % (*m*/*m*) до 3,0 % (*m*/*m*). Показатели прецизионности уточнены для диапазона содержания кислородсодержащих соединений от 2,1 % (*m*/*m*) до 3,9 % (*m*/*m*) на основе данных по круговой системе с 2005 по 2011 год, предоставленных DIN-FAM, Германия;

- была актуализирована область применения метода, и теперь она включает бензины с более высоким общим содержанием кислорода и более высоким содержанием кислородсодержащих соединений по сравнению с установленными в предыдущей версии. Метод, установленный в настоящем стандарте, может применяться к бензинам (автомобильным бензинам) с общим содержанием кислорода до 3,9 % (*m*/*m*) и/или с содержанием отдельных кислородсодержащих соединений более 15 % (*m*/*m*). Требования к данным бензинам установлены в [1]. Показатели прецизионности не оценивались для данной процедуры, и поэтому ранее установленные показатели прецизионности при содержании индивидуальных кислородсодержащих соединений в диапазоне от 0,17 % (*m*/*m*) до 15 % (*m*/*m*) не уточнялись и не распространялись, в случае если содержание кислородсодержащего соединения превышает 15 % (*m*/*m*), чтобы ввести в область применения метода этанольное (E85) автомобильное топливо;

- из приложения А были исключены и приведены в таблице 1 настоящего стандарта данные о плотности кислородсодержащих соединений;

- обновлены хроматограммы, уточнено описание газохроматографического оборудования и приведено схематическое изображение пламенно-ионизационного детектора по кислороду (O-FID) в новом приложении А.

Поправка к ГОСТ EN 1601—2017 Нефтепродукты жидкие. Бензин неэтилированный. Определение органических кислородсодержащих соединений и общего содержания органически связанного кислорода методом газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора по кислороду (O-FID)

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан

(ИУС № 7 2019 г.)

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

НЕФТЕПРОДУКТЫ ЖИДКИЕ

Бензин неэтилированный. Определение органических кислородсодержащих соединений и общего содержания органически связанного кислорода методом газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора по кислороду (O-FID)

Liquid petroleum products.
Unleaded petrol.
Determination of organic oxygenate compounds and total organically bound oxygen content by gas chromatography method using flame ionization detector (O-FID)

Дата введения — 2019—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает газохроматографический метод количественного определения индивидуальных органических кислородсодержащих соединений при их массовой доле от 0,17 % (*m*/*m*) до 15 % (*m*/*m*) посредством прямого анализа (без разбавления) и общего содержания органически связанного кислорода при массовой доле до 3,9 % (*m*/*m*) в неэтилированных бензинах, имеющих температуру кипения не выше 220 °С.

Для проб, в которых массовая доля какого-либо кислородсодержащего соединения превышает 15 % (*m*/*m*), должна применяться процедура с разбавлением пробы перед анализом.

Примечания

1 Показатели прецизионности для метода определения кислородсодержащих соединений при их массовой доле более 15 % (*m*/*m*) отсутствуют.

2 В настоящем стандарте обозначения «% (*m*/*m*)» и «% (*V*/*V*)» применяются для выражения соответственно массовой доли μ и объемной доли φ.

Предупреждение — При применении настоящего стандарта могут использоваться опасные вещества, операции и оборудование. Настоящий стандарт не предусматривает рассмотрение всех проблем безопасности, связанных с его применением. Ответственность за установление мер по обеспечению техники безопасности и охраны здоровья, а также определение ограничений по применению стандарта несет пользователь настоящего стандарта.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

EN ISO 3170:2004, Petroleum liquids — Manual sampling (Нефтепродукты жидкие. Ручной отбор проб) (ISO 3170)

EN ISO 3171:1999, Petroleum liquids — Automatic pipeline sampling (Нефтепродукты жидкие. Автоматический отбор проб из трубопроводов) (ISO 3171)

EN ISO 3675:1998, Crude petroleum and liquid petroleum products — Laboratory determination of density — Hydrometer method (Нефть сырая и нефтепродукты жидкие. Лабораторное определение плотности. Метод с применением ареометра) (ISO 3675)

EN ISO 3838:2004, Crude petroleum and liquid or solid petroleum products — Determination of density or relative density — Capillary-stoppered pyknometer and graduated bicapillary pyknometer methods (Нефть сырая и нефтепродукты жидкие или твердые. Определение плотности или относительной плотности. Методы с использованием пикнометра с капилляром в пробке и градуированного двухколенного пикнометра) (ISO 3838)[1)]

[1)] Отменен. Действует EN ISO 3838:2010 «Crude petroleum and liquid or solid petroleum products — Determination of density or relative density — Capillary-stoppered pyknometer and graduated bicapillary pyknometer methods» («Нефть сырая и нефтепродукты жидкие или твердые. Определение плотности или относительной плотности. Методы с использованием пикнометра с капилляром в пробке и градуированного двухколенного пикнометра») (ISO 3838).

Издание официальное

EN ISO 12185:1996, Crude petroleum and petroleum products — Determination of density — Oscillating U-tube method (Нефть сырая и жидкие нефтепродукты. Определение плотности. Метод с применением U-образной трубки) (ISO 12185)

3 Сущность метода

После разделения пробы при помощи капиллярной колонки органические кислородсодержащие соединения селективно расщепляются на оксид углерода, водород и углерод в крекинг-реакторе.

Затем в реакторе-гидрогенизаторе оксид углерода превращается в метан, который определяют, используя пламенно-ионизационный детектор по кислороду (FID).

Примечание — Указания по селективному детектированию кислорода O-FID приведены в приложении А.

4 Реактивы и материалы

4.1 Газы

4.1.1 **Газ-носитель** – гелий или азот, не содержащий углеводороды, кислород и воду.

Небольшое количество водорода (использующегося в качестве вспомогательного газа) должно быть смешано с газом-носителем (см. рисунок А.1). Водород не должен использоваться в качестве газа-носителя, так как он мешает реакции крекинга.

Примечание — Важно минимизировать содержание кислорода в газе-носителе. Для уменьшения фонового сигнала необходимо использовать кислород и фильтры-влагоотделители.

4.1.2 **Газы для детектора** — водород и воздух, пригодные для пламенно-ионизационного детектора.

Предупреждение — Смесь воздуха с водородом в концентрациях приблизительно от 4 % до 75 % (*V*/*V*) является взрывоопасной. Все соединительные элементы и линии, по которым осуществляется подача водорода, должны быть газонепроницаемыми во избежание утечки водорода в окружающее пространство.

4.1.3 **Газ для крекинг-реактора** — гелий или азот, используемый в качестве продувочного газа для защиты платино-родиевого элемента (см. рисунок А.1).

4.2 Реактивы для приготовления калибровочных смесей

Используют только реактивы с известной аналитической степенью чистоты. Степень чистоты реактивов должна быть не менее 99,0 % (*m*/*m*).

В состав калибровочных смесей могут входить следующие реактивы:

4.2.1 метанол (MeOH);
4.2.2 этанол (EtOH);
4.2.3 пропан-1-ол (NPA);
4.2.4 пропан-2-ол (IPA);
4.2.5 бутан-1-ол (NBA);
4.2.6 бутан-2-ол (SBA);
4.2.7 2-метилпропан-2-ол (TBA);
4.2.8 2-метилпропан-1-ол (IBA);
4.2.9 пентан-2-ол (SAA);
4.2.10 трет-бутилметиловый эфир (MTBE);
4.2.11 метил-трет-пентиловый эфир (TAME);
4.2.12 диизопропиловый эфир (DIPE);
4.2.13 трет-этилбутиловый эфир (ETBE);
4.2.14 бутан-2-он (MEK);
4.2.15 ацетон.

4.3 Внутренние стандарты

Используют один из реактивов, приведенных в 4.2. Если в испытуемой пробе содержатся все перечисленные реактивы, необходимо выбрать другое органическое кислородсодержащее соединение такой же чистоты. Внутренний стандарт должен элюироваться при времени удерживания, отличающемся от времени удерживания компонентов, присутствующих в испытуемой пробе.

4.4 Бензин без оксигенатов

Используют бензин, проверенный на отсутствие органических кислородсодержащих соединений, которые можно определить данным методом.

Перед приготовлением калибровочных смесей и испытуемых проб бензин без оксигенатов охлаждают до температуры 5 °С — 10 °С.

5 Аппаратура

5.1 Газохроматографическая система

5.1.1 **Газовый хроматограф,** оснащенный регулируемым устройством ввода пробы с делением потока, системой селективного детектирования кислорода (O-FID) и управляемый компьютером или другой системой записи хроматограмм и вычисления количественных характеристик. Типовая конфигурация детектора (O-FID) приведена в приложении А.

5.1.2 Колонки

Разделительная колонка представляет собой капиллярную колонку с покрытием соответствующей фазой для достижения требуемого разрешения.

Примечание — Пример последовательности элюирования некоторых кислородсодержащих соединений показан на рисунке А.3.

Разрешающая способность между определяемыми соединениями, а также между водой и кислородом должна быть не менее 1.

Разрешающая способность R пиков А и В (см. рисунок 1) вычисляют по формуле (1):

$$R = 1{,}18\frac{t_B - t_A}{w_A + w_B}, \quad (1)$$

где t_A — время удерживания компонента А, с;

t_B — время удерживания компонента В, с;

w_A — ширина пика компонента А на половине высоты, с;

w_B — ширина пика компонента В на половине высоты, с.

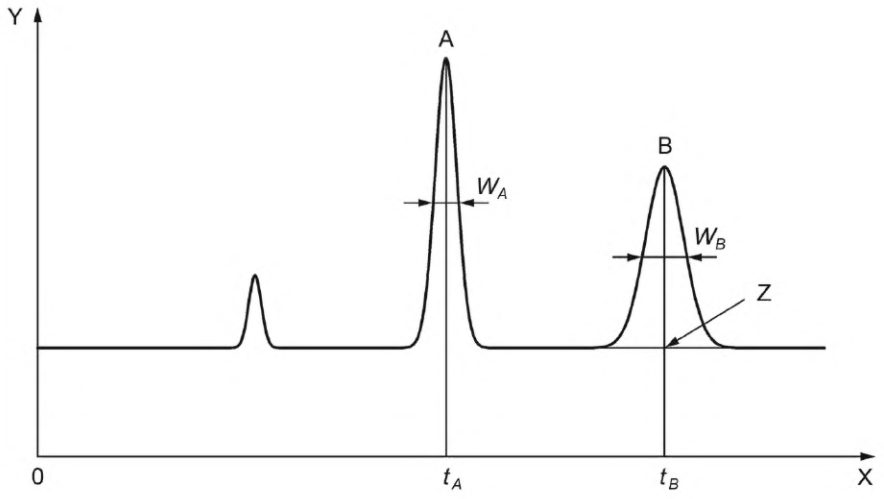


Рисунок 1 — Вычисление разрешающей способности между пиками А и В

5.2 Иное оборудование

5.2.1 **Весы** с наибольшим пределом взвешивания в зависимости от вместимости сосуда для пробы, с точностью отсчета до 1 мг или выше.

5.2.2 **Стеклянная посуда**, обычно используемая в лаборатории, которая должна быть тщательно очищена перед использованием.

5.2.3 **Сосуд для пробы**, укупориваемый резиновой пробкой с прокладкой, имеющей покрытие из самоуплотняющегося политетрафторэтилена (ПТФЭ), обычно вместимостью от 10 до 100 см^3.

6 Отбор проб

Если не установлено иное, отбор проб должен осуществляться в соответствии с процедурами, приведенными в EN ISO 3170 или EN ISO 3171, и и/или требованиями национальных стандартов или правил, устанавливающих отбор проб бензинов.

Пробы должны отбираться в чистые сосуды.

7 Проведение испытания

7.1 Подготовка аппаратуры

Подготавливают оборудование и устанавливают условия проведения испытаний в соответствии с инструкциями изготовителя оборудования (температура крекинг-реактора, температура реактора-гидрогенизатора, добавление водорода в газ-носитель).

Условия проведения хроматографического анализа должны подбираться с учетом характеристик используемой колонки и типа газа-носителя. Могут применяться любые подходящие процедуры, в которых используется колонка, отвечающая требованиям 5.1.2. Параметры ввода (объем, скорость деления потока) испытуемой пробы и калибровочной смеси должны подбираться таким образом, чтобы не было превышения пропускной способности колонки и других компонентов газового хроматографа и сохранялась линейность работы.

Примечание — Пример условий испытания приведен в А.2.

7.2 Калибровка

Готовят калибровочную смесь путем смешения органических кислородсодержащих соединений (см. 4.2) известной массы, внутреннего стандарта (см. 4.3) и последующим разбавлением данной смеси до определенной массы бензином без оксигенатов (см. 4.4). Калибровочная смесь должна содержать те же оксигенаты в аналогичных пропорциях, что и испытуемая проба. Данные пропорции могут быть определены при первом качественном анализе.

Охлаждают бензин без оксигенатов (см. 4.4) до температуры 5 °С — 10 °С.

Взвешивают с точностью до 1 мг неукупоренный сосуд для пробы (см. 5.2.3) вместе с пробкой.

Переносят определенное количество внутреннего стандарта (см. 4.3) в сосуд для пробы и взвешивают неукупоренный сосуд для пробы вместе с содержимым и пробкой с точностью до 1 мг.

Масса m_{Cst}, г, внутреннего стандарта должна составлять от 2 % (m/m) до 5 % (m/m) массы бензина без оксигенатов, но не должна быть менее 0,050 г.

Записывают массу m_{Cst} добавленного внутреннего стандарта.

Переносят в сосуд для пробы определенное количество каждого кислородсодержащего соединения и взвешивают с точностью до 1 мг неукупоренный сосуд для пробы вместе с содержимым и пробкой.

Записывают массу m_{Ci} каждого добавленного кислородсодержащего соединения.

Помещают охлажденную пробу бензина без оксигенатов в количестве обычно 5—100 см^3 в сосуд для пробы, который сразу же укупоривают пробкой. Взвешивают с точностью до 1 мг сосуд для пробы вместе с содержимым. Записывают с точностью до 1 мг массу добавленного бензина без оксигенатов.

Перемешивают содержимое сосуда для проб, встряхивая его, пока оно не станет однородным.

Вводят в газовый хроматограф подготовленную калибровочную смесь с учетом объема вводимой пробы и рекомендованных изготовителем оборудования рабочих характеристик (см. 7.1).

Определяют и записывают время удерживания t_i для всех анализируемых компонентов i. Калибровочный коэффициент f_i для всех определяемых компонентов рассчитывают по формуле (2):

$$f_i = \frac{m_{Ci} \cdot A_{st}}{A_i \cdot m_{Cst}}, \qquad (2)$$

где m_{Ci} — масса i-го компонента в калибровочной смеси, г;

A_{st} — площадь пика внутреннего стандарта;

A_i — площадь пика i-го компонента;

m_{Cst} — масса внутреннего стандарта в калибровочной смеси, г.

Записывают значения калибровочного коэффициента для каждого компонента.

7.3 Определение плотности пробы

Определяют плотность пробы ρ_s при температуре 15 °С в соответствии с EN ISO 3675, EN ISO 3838 или EN ISO 12185 и записывают результат с точностью до 0,1 кг/м^3.

7.4 Подготовка испытуемой пробы

Если содержание одного из кислородсодержащих соединений составляет или предположительно будет превышать 15 % (*m*/*m*), определение содержания данного компонента осуществляют в соответствии с методикой, описанной в разделе 9. В остальных случаях испытание проводят, как описано ниже.

Взвешивают с точностью до 1 мг неукупоренный сосуд для пробы (см. 5.2.3) вместе с пробкой.

Переносят в сосуд для пробы определенное количество внутреннего стандарта (см. 4.3) и взвешивают с точностью до 1 мг неукупоренный сосуд для пробы вместе с содержимым и пробкой. Масса m_{st}, г, внутреннего стандарта должна составлять от 2 % (*m*/*m*) до 5 % (*m*/*m*) массы испытуемой пробы, но не должна быть менее 0,050 г. Записывают массу m_{st} добавленного внутреннего стандарта.

Помещают охлажденную пробу в количестве 5—100 см^3 в сосуд для пробы, который сразу же укупоривают пробкой. Взвешивают с точностью до 1 мг сосуд для пробы вместе с содержимым. Записывают с точностью до 1 мг массу добавленной порции испытуемой пробы m_s, г.

Перемешивают содержимое сосуда для проб, встряхивая его, пока оно не станет однородным.

7.5 Ввод порции испытуемой пробы

Вводят в газовый хроматограф подготовленную пробу (см. 7.4) с учетом объема вводимой пробы и рекомендованных изготовителем оборудования рабочих характеристик (см. 7.1).

7.6 Анализ хроматограммы

Анализируют хроматограмму и идентифицируют компоненты испытуемой пробы по их времени удерживания (см. 7.2). Обеспечивают соответствующую интеграцию требуемых пиков.

8 Вычисления

8.1 Вычисление массы каждого компонента пробы

Вычисляют массу m_i, г, каждого *i*-го компонента испытуемой пробы по формуле (3):

$$m_i = \frac{A_i \cdot f_i \cdot m_{st}}{A_{st}}, \quad (3)$$

где A_i — площадь пика *i*-го компонента;

f_i — калибровочный коэффициент *i*-го компонента;

m_{st} — масса внутреннего стандарта, добавленного в испытуемую пробу (см. 7.4), г;

A_{st} — площадь пика внутреннего стандарта.

8.2 Вычисление массовой доли каждого компонента пробы в процентах

Вычисляют массовую долю μ_i, %, каждого *i*-го компонента пробы по формуле (4):

$$\mu_i = \frac{m_i}{m_s} \cdot 100, \quad (4)$$

где m_i — масса каждого *i*-го компонента испытуемой пробы (см. 8.1), г;

m_s — масса испытуемой пробы (см. 7.4), г.

8.3 Вычисление объемной доли каждого компонента пробы в процентах

Вычисляют объемную долю φ_i, %, каждого *i*-го компонента пробы по формуле (5):

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V_s} \cdot 100, \quad (5)$$

где V_i — объем *i*-го компонента, см^3;

V_s — объем взятой пробы (см. 7.4), см^3.

Объем V_i i-го компонента вычисляют, исходя из массы каждого компонента, плотности, указанной в таблице 1, и плотности пробы (см. 7.3), используя общую формулу (см. формулы (6) и (7)):

$$\text{Объем} = \frac{\text{Масса}}{\text{Плотность}}. \quad (6)$$

Используя данную формулу, объем i-го компонента вычисляют по формуле

$$V_i = \frac{m_i \cdot 1000}{\rho_i}, \quad (7)$$

где ρ_i — плотность i-го компонента при температуре 15 °С, кг/м^3 (см. таблицу 1);

m_i — масса каждого i-го компонента испытуемой пробы (см. 8.1), г.

Значения плотности кислородсодержащих соединений приведены в таблице 1.

Объем взятой пробы V_s вычисляют по формуле (8):

$$V_s = \frac{m_s \cdot 1000}{\rho_s}, \quad (8)$$

где m_s — масса испытуемой пробы, г (см. 7.4);

ρ_s — плотность пробы при температуре 15 °С, кг/м^3 (см. 7.3).

Таблица 1 — Плотность кислородсодержащих соединений

Кислородсодержащее соединение	Плотность при температуре 15 °С, кг/м^3
Метанол	795,8
Этанол	794,8
Пропан-1-ол	813,3
Пропан-2-ол	789,5
Бутан-1-ол	813,3
Бутан-2-ол	810,6
2-метилпропан-2-ол	791,0
2-метилпропан-1-ол	805,8
Пентан-2-ол	813,5
Трет-бутилметиловый эфир	745,3
Метил-трет-пентиловый эфир	775,2
Диизопропиловый эфир	729,2
Ацетон	795,8
Бутан-2-он	810,0

9 Методика определения высокого содержания кислородсодержащих соединений

9.1 Общие положения

Методику, изложенную в данном разделе, следует применять для испытания проб бензина, в которых содержание одного из кислородсодержащих соединений превышает 15 % (*m*/*m*). Данная методика применяется для проб, в которых содержание данного кислородсодержащего соединения известно до испытания или для которых содержание кислородсодержащего соединения было оценено при проведении предварительного качественного анализа или было определено при проведении первичного количественного анализа.

9.2 Разбавление пробы

Пробу разбавляют (в соотношении от 1 : 1 до 1 : 2 по массе) бензином без оксигенатов (см. 4.4) в зависимости от пробы (см. 9.1).

Взвешивают с точностью до 1 мг неукупоренный сосуд для пробы (см. 5.2.3) вместе с пробкой.

Пример подготовки проб приведен ниже.

Готовят пробу объемом 20 см^3 следующим образом: в сосуд для пробы помещают приблизительно 10 см^3 пробы, взвешивают его с точностью до 1 мг и записывают массу пробы m_s.

Добавляют приблизительно 10 см^3 бензина без оксигенатов (см. 4.4). Взвешивают с точностью до 1 мг и записывают массу бензина без оксигенатов m_{OF} и сразу же укупоривают пробкой сосуд для пробы. Данная новая проба далее будет обозначаться как проба D.

Встряхивают пробу D, пока она не станет однородной. Если процедура, описанная в 9.3, не будет выполняться сразу, пробу D хранят при температуре 0°C — 10 °C.

9.3 Подготовка пробы D для анализа

Переносят определенное количество внутреннего стандарта в пробу D. Масса внутреннего стандарта должна составлять от 2 % (*m*/*m*) до 5 % (*m*/*m*) пробы D. Для подготовки испытуемой пробы D используются аналитические приемы, приведенные в 7.4.

9.4 Анализ пробы D

Вводят в газовый хроматограф подготовленную для испытаний пробу (см. 9.3) с учетом рабочих характеристик оборудования (см. 7.1).

Анализируют хроматограмму, идентифицируют определяемый компонент и внутренний стандарт по их времени удерживания. Обеспечивают соответствующую интеграцию пиков.

9.5 Вычисление и представление результатов

9.5.1 Вычисление массовой доли определяемого компонента в пробе D

Содержание определяемого *i*-го компонента x_{Di} в пробе D вычисляют в соответствии с 8.1 и 8.2.

9.5.2 Вычисление массовой доли определяемого компонента в испытуемой пробе

Содержание определяемого *i*-го компонента C_{im}, % (*m*/*m*), в пробе вычисляют по формуле (9):

$$C_{im} = x_{Di} \frac{m_s + m_{OF}}{m_s}, \quad (9)$$

где x_{Di} — содержание *i*-го компонента в пробе *D*, % (*m*/*m*) (см. 9.5.1);

m_s — масса испытуемой пробы, г (см. 9.2);

m_{OF} — масса бензина без оксигенатов, г (см. 9.2).

9.5.3 Вычисление объемной доли определяемого компонента в испытуемой пробе

Содержание определяемого *i*-го компонента C_{iv}, % (*V*/*V*), в пробе вычисляют по формуле (10):

$$C_{iv} = C_{im} \frac{\rho_s}{\rho_i}, \quad (10)$$

где C_{im} — содержание *i*-го компонента, % (*m*/*m*) (см. 9.5.2);

ρ_s — плотность испытуемой пробы при температуре 15 °C, кг/м^3 (см. 7.3);

ρ_i — плотность *i*-го компонента при температуре 15 °C, кг/м^3 (см. таблицу 1).

10 Общее содержание органически связанного кислорода

Вычисляют общее содержание органически связанного кислорода μ_{ox} как массовую долю в процентах, исходя из массовых долей в процентах соответствующих идентифицированных компонентов и атомной массы кислорода, по формуле (11):

$$\mu_{ox} = \sum \frac{\mu_i \cdot 16{,}00}{M_i}, \quad (11)$$

где M_i — молярная масса *i*-го компонента;

μ_i — массовая доля *i*-го компонента, % (см. 8.2 и/или 9.5.2).

Пример —Если в пробе содержится метанол, массовая доля которого составляет 2 %, и этанол, массовая доля которого составляет 4 %, вычисление общего содержания органически связанного кислорода (массовой доли) производят следующим образом:

- μ_i для метанола = 2, M_i = 32,04 и
- μ_i для этанола = 4, M_i = 46,07.

$$\mu_{ox} = \frac{2 \cdot 16,00}{32,04} + \frac{4 \cdot 16,00}{46,07} = 1,00 + 1,39 = 2,39\ \%\ (m/m).$$

11 Представление результатов

Записывают содержание каждого компонента как массовую (*m*/*m*) или объемную (*V*/*V*) долю с точностью до 0,1 %.

Записывают общее содержание органически связанного кислорода с точностью до 0,01% (*m*/*m*).

12 Прецизионность

12.1 Общие положения

Показатели прецизионности, приведенные в 12.2 и 12.3, получены в результате статистической обработки результатов межлабораторных испытаний в соответствии с [2]. Дополнительная информация о показателях прецизионности приведена в структурном элементе «Введение».

12.2 Повторяемость *r*

Расхождение между двумя результатами испытаний, полученными одним оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных рабочих условиях на идентичном испытуемом продукте в течение длительного времени при обычном и правильном выполнении метода испытания, только в одном случае из двадцати может превышать значения, приведенные в таблицах 2 и 3.

12.3 Воспроизводимость *R*

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами испытаний, полученными разными операторами, работающими в различных лабораториях на идентичном испытуемом продукте в течение длительного времени при обычном и правильном выполнении метода испытания, только в одном случае из двадцати может превышать значения, приведенные в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 — Прецизионность результатов определения содержания органических кислородсодержащих соединений

Содержание органических кислородсодержащих соединений, % (*m*/*m*) или % (*V*/*V*)	Повторяемость *r*, % (*m*/*m*) или % (*V*/*V*)	Воспроизводимость *R*, % (*m*/*m*) или % (*V*/*V*)
От 0,1 до 1,0	0,05	0,1
Св. 1,0 до 3,0	0,1	0,3
Св. 3,0 до 5,0	0,1	0,4
Св. 5,0 до 7,0	0,2	0,5
Св. 7,0 до 9,0	0,2	0,6
Св. 9,0 до 11,0	0,2	0,8
Св. 11,0 до 13,0	0,3	0,9
Св. 13,0 до 15,0	0,3	1,0

Таблица 3 — Прецизионность результатов определения общего содержания органически связанного кислорода

Общее содержание органически связанного кислорода μ_{ox}, % (*m*/*m*)	Повторяемость *r*, % (*m*/*m*)	Воспроизводимость *R*, % (*m*/*m*)
От 1,50 до 2,10	0,08	0,30
От 2,11 до 3,90	0,05	0,41

13 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

a) тип испытуемого продукта и информацию, необходимую для его полной идентификации;

b) ссылку на настоящий стандарт;

c) метод отбора проб (см. раздел 6);

d) плотность пробы (см. 7.3);

e) результат испытаний (см. раздел 11);

f) все особенности проведения испытания, не установленные в настоящем стандарте или приведенные как необязательные, совместно с событиями, которые могли повлиять на результат испытания;

g) дату проведения испытания.

Приложение А
(обязательное)

Руководство по технике использования селективного детектирования кислорода (O-FID)

А.1 Описание

В данном методе газовый хроматограф оснащен крекинг-реактором, реактором-гидрогенизатором и пламенно-ионизационным детектором. Метод позволяет определять органические кислородсодержащие соединения и общее содержание кислорода в бензине. Пример испытательного оборудования показан на рисунке А.1.

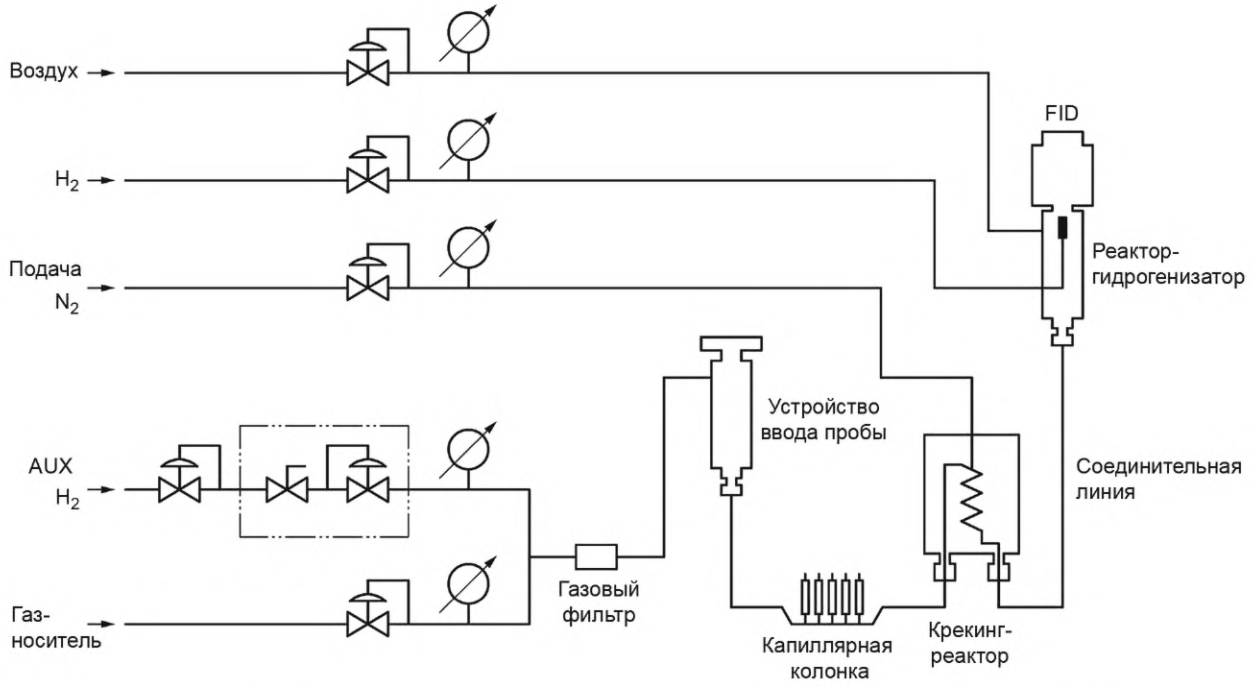


Рисунок А.1 — Типовая схема пламенно-ионизационного детектора по кислороду (O-FID)

Крекинг-реактор, подключенный непосредственно после капиллярной разделительной колонки, содержит капиллярную платино-родиевую трубку, которая нагревается и терморегулируется в соответствии с рекомендациями изготовителя оборудования. При таких условиях, когда органическое кислородсодержащее соединение, извлеченное посредством капиллярной колонки, поступает в реактор, каждый атом кислорода образует молекулу CO в результате реакции:

$$C_nH_mO_x \xrightarrow{T1(°C)} xCO + \frac{m}{2}H_2 + (n-x)C$$

$T1$ устанавливается изготовителем (от 850 °C до 1200 °C).

В реакторе-гидрогенизаторе в присутствии катализатора оксид углерода, полученный в крекинг-реакторе, преобразуется в метан в соответствии с реакцией:

$$CO + 3H_2 \xrightarrow{T2(°C)} CH_4 + H_2O$$

$T2$ устанавливается изготовителем (от 300 °C до 350 °C).

Количество полученного в реакторе-гидрогенизаторе метана (CH_4) измеряют при помощи пламенно-ионизационного детектора (FID).

А.2 Общие параметры аппаратуры

Пример условий проведения испытания приведен ниже:

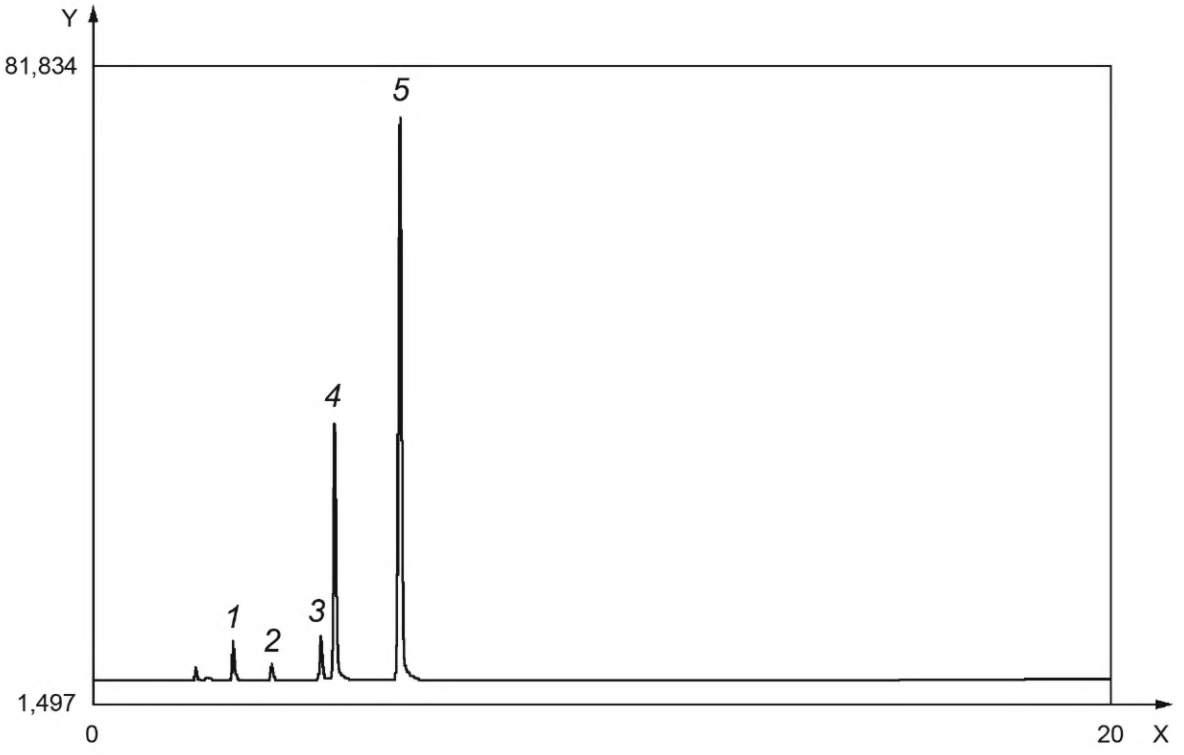
Капиллярная колонка с фазой из полидиметилсилоксана:

- длина — 30 м;
- внутренний диаметр — 0,32 мм;
- толщина фазы — 1 мкм.

Устройство ввода пробы с делением потока:
- скорость деления потока — 200 $см^3$/мин;
- температура — 250 °С.
Объем вводимой пробы — 0,5 $мм^3$.
Газ-носитель:
- гелий + 4 % H_2;
- давление — 50 кПа;
- скорость потока — 1,5 $см^3$/мин.
Реактор-гидрогенизатор:
- температура — 300 °С.
Крекинг-реактор:
- температура — 850 °С.
Печь:
- температура — 40 °С, выдерживают в течение 5 мин, далее программно повышают до 100 °С с шагом 5 °С/мин и выдерживают 3 мин.

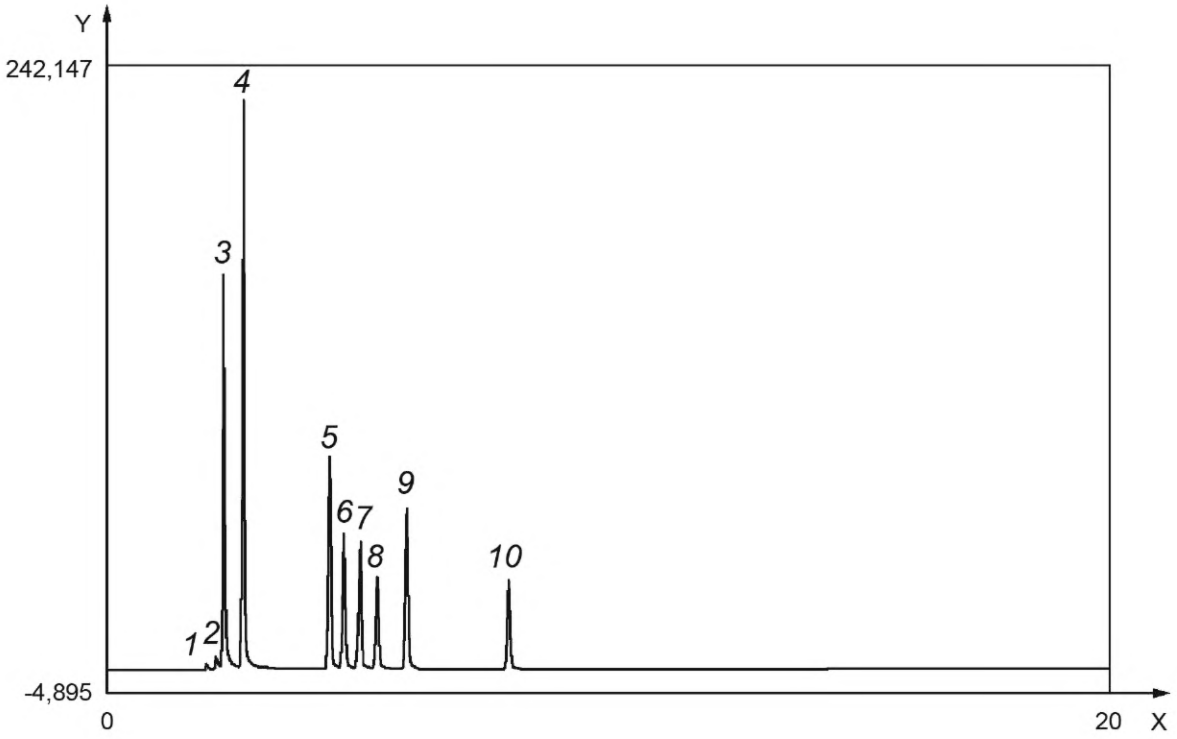
Данные условия применяются для получения хроматограмм, приведенных в качестве примера в приложении А.

На рисунке А.2 представлена хроматограмма автомобильного бензина с октановым числом по исследовательскому методу 98 (RON 98), полученная с использованием селективного детектирования по кислороду. На рисунке А.3 представлена хроматограмма стандартного образца (бензина с оксигенатами) с последовательностью элюирования некоторых кислородсодержащих соединений.



X — время, мин; Y — отклик прибора, мВ;
1 — этанол; *2* — 2-метилпропан-2-ол; *3* — трет-бутилметиловый эфир; *4* — внутренний стандарт; *5* — трет-этилбутиловый эфир

Рисунок А.2 — Хроматограмма автомобильного неэтилированного бензина (RON 98)



X — время, мин; Y — отклик прибора, мВ;
1 — воздух; *2* — вода; *3* — метанол; *4* — этанол; *5* — трет-бутилметиловый эфир; *6* — внутренний стандарт; *7* — бутан-2-он; *8* — диизопропиловый эфир; *9* — трет-этилбутиловый эфир; *10* — метил-трет-пентиловый эфир

Рисунок А.3 — Хроматограмма эталонного образца

Библиография

[1] EN 228 — Automotive fuels — Unleaded petrol — Requirements and test methods
(Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин. Технические требования и методы испытаний)

[2] EN ISO 4259:2006 — Petroleum products — Determination and application of precision data in relation to methods of test (4259:2006)
(Нефтепродукты. Определение и применение показателей точности к методам испытаний)

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных европейских стандартов ссылочным международным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение и наименование европейского стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
EN ISO 3170	NEQ	ГОСТ 31873—2012 «Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб»
EN ISO 3171	NEQ	ГОСТ 2517—2012 «Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб»
EN ISO 3675	IDT	ГОСТ ISO 3675—2014 «Нефть сырая и нефтепродукты жидкие. Лабораторный метод определения плотности с использованием ареометра»
EN ISO 3838	—	*
EN ISO 12185	IDT	ГОСТ ISO 12185—2009 «Нефть и нефтепродукты. Определение плотности с использованием плотномера с осциллирующей U-образной трубкой»

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

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

- IDT — идентичные стандарты;
- NEQ — неэквивалентные стандарты.

УДК 665.73.033.2:543.544.3(083.74)(476) МКС 75.160.20 IDT

Ключевые слова: жидкие нефтепродукты, неэтилированный бензин, органические кислородсодержащие соединения, органически связанный кислород, метод газовой хроматографии, пламенно-ионизационный детектор по кислороду, O-FID

БЗ 12—2018/27

Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Р.А. Ментова*
Компьютерная верстка *Е.О. Асташина*

Сдано в набор 02.11.2018. Подписано в печать 21.11.2018. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 2,10.
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

Поправка к ГОСТ EN 1601—2017 Нефтепродукты жидкие. Бензин неэтилированный. Определение органических кислородсодержащих соединений и общего содержания органически связанного кислорода методом газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора по кислороду (O-FID)

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан

(ИУС № 7 2019 г.)

gost.e-ecolog.ru