МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ EN 15470— 2022

ГАЗЫ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ СЖИЖЕННЫЕ

Определение растворенного остатка методом высокотемпературной газовой хроматографии

**(EN 15470:2017,
Liquefied petroleum gases — Determination of dissolved residues — High-temperature gas chromatographic method,
IDT)**

Издание официальное

**Москва
Российский институт стандартизации
2023**

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 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 по результатам голосования в АИС МГС (протокол от 8 июня 2022 г. № 152-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	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Институт стандартизации Молдовы
Россия	RU	Росстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 6 апреля 2023 г. № 203-ст межгосударственный стандарт ГОСТ EN 15470—2022 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 мая 2023 г.

5 Настоящий стандарт идентичен европейскому стандарту EN 15470:2017 «Газы углеводородные сжиженные. Определение растворенных остатков. Метод высокотемпературной газовой хроматографии» («Liquefied petroleum gases — Determination of dissolved residues — High-temperature gas chromatographic method», IDT).

Европейский стандарт разработан Техническим комитетом по стандартизации CEN/TC 19 «Газовые и жидкие топлива, смазочные материалы и относящиеся к ним нефтепродукты биологического или синтетического происхождения» Европейского комитета по стандартизации (CEN).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного европейского стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5—2001 (подраздел 3.6).

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

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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»

© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 2023

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 1
4 Сущность метода 2
5 Реактивы 2
6 Оборудование 2
7 Отбор проб 3
8 Проведение испытания 3
9 Вычисления 5
10 Выражение результатов 5
11 Прецизионность 5
Приложение А (справочное) Оборудование для отбора и выпаривания проб 7
Приложение В (справочное) Примеры газовых хроматограмм 8
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочного европейского стандарта межгосударственному стандарту 10
Библиография 11

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

ГАЗЫ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ СЖИЖЕННЫЕ

Определение растворенного остатка методом высокотемпературной газовой хроматографии

Liquefied petroleum gases.
Determination of dissolved residues by high-temperature gas chromatographic method

Дата введения — 2023—05—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания растворенного остатка сжиженных углеводородных газов (СУГ) в диапазоне концентраций от 20 до 100 мг/кг. Более высокое содержание остатка может определяться путем подбора массы пробы.

Растворенный остаток — количество органических соединений, определяемое методом газовой хроматографии после испарения пробы при комнатной температуре и затем выпаривания ее в сушильном шкафу при 105 °С.

Настоящий стандарт не распространяется на определение остатков в виде твердых веществ или полимеров с высокой молекулярной массой (>1 000 г/моль).

Преимущество данного метода заключается в том, что для испытания требуется небольшое количество СУГ (от 50 до 75 г), а качественные показатели могут характеризовать происхождение остатка (углеводородный сжиженный газ, смазочные материалы, пластификаторы и т. д.).

Прецизионность данного метода установлена при содержании остатка от 20 до 100 мг/кг. Для более высокого содержания остатка прецизионность не установлена.

Примечание — Применяемый в качестве альтернативного EN 15471 [1] устанавливает требования к гравиметрическому методу.

Предупреждение — При применении настоящего стандарта могут использоваться опасные вещества, операции и оборудование. Пользователи стандарта несут ответственность за принятие соответствующих мер по обеспечению безопасности и здоровья персонала до применения стандарта и выполнение законодательных и нормативных требований.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использована нормативная ссылка на следующий стандарт. Для датированной ссылки применяют только указанное издание ссылочного стандарта, для недатированной — последнее издание (включая все изменения):

EN ISO 4257, Liquefied petroleum gas — Method of sampling (ISO 4257:2001) (Газы углеводородные сжиженные. Метод отбора проб)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применен следующий термин с соответствующим определением:

3.1 **сжиженный углеводородный газ;** СУГ (liquefied petroleum gas; LPG): Углеводородный газ, который может храниться и/или транспортироваться в жидкой фазе при умеренном давлении и темпера-

Издание официальное

туре окружающей среды и который состоит преимущественно из пропана и бутанов с незначительным содержанием пропена, бутенов и пентанов/пентенов.

4 Сущность метода

Отбирают пробу углеводородного сжиженного газа массой 50—75 г и подвергают ее испарению в стандартной колбе небольшой вместимости. Полученный остаток нагревают в сушильном шкафу в течение 1 ч при температуре 105 °С. Затем его разбавляют растворителем и добавляют внутренний стандарт. Полученную смесь анализируют методом капиллярной газовой хроматографии и проводят количественное определение, используя метод внутреннего стандарта.

5 Реактивы*

5.1 **2-пропанол,** чистый для анализа.

5.2 Твердый **диоксид углерода** для охлаждения.

5.3 **Сероуглерод,** чистый для анализа (не менее 99,9 %).

5.4 **Нормальный октан,** чистый для анализа (не менее 99,9 %), для использования в качестве внутреннего стандарта.

5.5 **Пентан,** чистый для анализа (не менее 99,5 %).

6 Оборудование*

6.1 **Контейнер для пробы,** масса которого соответствует диапазону измерений используемых весов, предпочтительно из нержавеющей стали, с двумя не содержащими масел вентилями из нержавеющей стали, соответствующий требованиям EN ISO 4257.

6.2 **Охлаждающая баня,** представляющая собой сосуд Дьюара вместимостью от 0,5 до 2 $дм^3$, заполненная 2-пропанолом (см. 5.1), охлажденным твердым диоксидом углерода (см. 5.2), для поддержания температуры около минус 77 °С.

6.3 **Устройство для отбора проб** — в соответствии с приложением А.

6.4 **Весы** для взвешивания контейнера для пробы с наибольшим пределом взвешивания, соответствующим массе контейнера для пробы с пробой (например, от 16 до 30 кг), с дискретностью взвешивания (ценой деления) не более 1 г.

6.5 **Аналитические весы** с дискретностью взвешивания (ценой деления) не более 0,1 мг.

6.6 **Газоотводная трубка** — в соответствии с приложением А. Газоотводная трубка должна иметь подходящий внутренний диаметр, чтобы не ограничивать испаряющийся объем СУГ; трубка диаметром 1/8 дюйма считается пригодной для использования.

6.7 **Колбы** (вместимостью от 100 до 150 $см^3$), стеклянные и герметично закрывающиеся. Стеклянные колбы с завинчивающимися крышками в сочетании с прокладкой (см. 6.8) считаются пригодными для использования.

6.8 **Прокладка,** подходящая для колбы, политетрафторэтилен (ПТФЭ)/силикон.

6.9 **Газовый хроматограф.**

6.10 **Капиллярная колонка** с возможностью использования в режиме программирования до 400 °С и со следующими характеристиками: слабополярная колонка, высокотемпературная (неподвижная фаза: 5 %-ный фенилполикарборансилоксан) (тип HT5), внутренний диаметр 0,53 мм, толщина 0,15 мкм, длина 10 м.

6.11 **Сушильный шкаф** статического типа (без принудительной циркуляции), во взрывобезопасном исполнении, с возможностью нагрева до (105 ± 5) °С.

6.12 **Эксикатор** (использование осушителя не рекомендуется).

---

* Допускается применять оборудование и средства измерения с аналогичными техническими и метрологическими характеристиками, а также реактивы квалификации не ниже, чем указано в настоящем стандарте.

7 Отбор проб

Отбор проб осуществляют по EN ISO 4257 и/или в соответствии с требованиями других стандартов или правилами отбора проб СУГ.

8 Проведение испытания

8.1 Требования безопасности

Предупреждение — Работы необходимо проводить в вытяжном шкафу взрывобезопасного исполнения. При удалении паров СУГ и сероуглерода необходимо соблюдать необходимые меры безопасности, в частности следует заземлить оборудование с целью устранения рисков, связанных со статическим электричеством.

8.2 Процедура отбора пробы

a) Помещают контейнер для пробы (см. 6.1) на весы (см. 6.4).

b) Собирают оборудование, как показано в приложении А и на рисунке А.1, подключая вентиль контейнера для пробы с жидкостью к пробоотборной линии, включающей:

- ПТФЭ-трубку;
- игольчатый вентиль;
- трубку из нержавеющей стали для ввода пробы диаметром 1,6 мм.

c) ПТФЭ-трубку закрепляют в держателе, чтобы процедура отбора пробы не оказывала влияние на процесс взвешивания.

d) Подготавливают охлаждающую баню (см. 6.2), заполняя твердым диоксидом углерода и изопропиловым спиртом химический стакан или небольшой сосуд Дьюара.

e) Промывают стеклянную колбу (см. 6.7) пентаном, чистым для анализа (см. 5.5), и сушат.

f) Помещают чистую и сухую колбу в охлаждающую баню не менее чем на 1 мин перед началом отбора пробы.

Примечание — Это способствует более эффективному введению пробы в стеклянную колбу.

На рисунке А.1 представлен один пример устройства для количественного переноса материала из контейнера для пробы в колбу, которая включает в себя завинчивающуюся крышку (см. 6.7) и прокладку (см. 6.8) с двумя небольшими отверстиями, через которые проходят трубка для ввода пробы и газоотводная трубка (см. А.2).

g) Закрывают игольчатый вентиль.

h) Осторожно открывают контейнер для пробы и заполняют/прочищают пробоотборную линию, постепенно открывая игольчатый вентиль.

i) После установления постоянного потока СУГ игольчатый вентиль закрывают.

j) Вводят конец трубки для ввода пробы в колбу.

k) Записывают массу контейнера для пробы m_1.

l) Медленно переносят пробу СУГ, открывая игольчатый вентиль.

m) Закрывают игольчатый вентиль, когда будет отобрано приблизительно 75 г продукта.

n) Записывают массу контейнера для пробы m_2.

o) Массу СУГ m, г, вычисляют по формуле:

$$m = m_1 - m_2. \quad (1)$$

8.3 Процедура выпаривания

Отсоединяют пробоотборную линию и позволяют испаряющемуся газу выходить через газоотводную трубку.

Предупреждение — Нижний конец газоотводной трубки, как показано на рисунке 1, не следует помещать в испаряющуюся жидкую фазу.

Испарение пробы начинается, как только начинается ее отбор; колбу оставляют при температуре окружающей среды.

Испаряющийся газ удаляют через вытяжную систему.

Когда испарение пробы из колбы в естественных условиях завершено (в колбе нет видимой жидкости), колбу открывают и остаток дополнительно выпаривают в сушильном шкафу в течение 1 ч при температуре 105 °С. Затем колбу охлаждают в эксикаторе в течение 30 мин, после чего закрывают крышкой с прокладкой.

Предупреждение — Закрывают колбу крышкой с прокладкой из ПТФЭ. Колбу хранят в вертикальном положении.

8.4 Газохроматографический анализ остатка

8.4.1 Приготовление раствора А внутреннего стандарта

Точно (с округлением результата до 0,1 мг) взвешивают приблизительно 40 мг нормального октана (см. 5.4) и разбавляют в 100 г сероуглерода CS_2 (5.3), взвешенного с округлением результата до 0,1 г.

Рекомендуемые условия проведения испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1 — Рекомендуемые условия проведения испытания

Газ-носитель	Тип	Гелий
	Расход	4 $см^3$/мин
Инжектор	Тип	Без деления потока пробы
	Температура	380 °С
Ввод пробы	Объем	2 мкл
Детектор	Тип	Пламенно-ионизационный детектор (ПИД)
	Температура	400 °С
	Расход водорода	30 $см^3$/мин
	Расход воздуха	350 $см^3$/мин
	Расход вспомогательного газа	30 $см^3$/мин
Термостат	Начальная температура	10 °С в течение 1 мин
	Конечная температура	400 °С
	Скорость нагрева	15 °С/мин

8.4.2 Холостое определение

Газохроматографическую установку прогоняют несколько раз (без ввода пробы), включая нагрев колонки согласно температурной программе метода, пока не получат устойчивую нулевую линию. Нулевая линия стабильна, когда сигнал начала и конца двух последовательных холостых прогонов находится в пределах 5 % от 10^{-9} А (пА, пикоампер). Нестабильность нулевой линии может быть вызвана утечкой, недостаточной чистотой детекторных газов, компонентами с высокой точкой кипения или материалами, которые еще не элюировались из колонки. Высота сигнала (в пА) в конце анализа калибровки, валидации и пробы должна быть равна или выше сигнала холостого прогона нулевой линии. Сигнал выше 5 % может указывать на плохо подготовленную колонку или элюирование компонентов пробы с температурой кипения выше, чем 522 °С. Следует руководствоваться рекомендациями изготовителя колонки по ее кондиционированию.

Необходимо убедиться, что аналитическая система не загрязнена, выполняя холостое определение по температурной программе метода.

Анализируют раствор внутреннего стандарта (см. 8.4.1) и интегрируют площадь пиков между нормальным октаном и окончанием анализа (см. пример на рисунке В.1).

Площадь этого участка хроматограммы (Sb) должна составлять менее 2 % от площади пика нормального октана и учитываться (путем применения корректировки на данную площадь) при вычислении остатка проб.

8.4.3 Испытания пробы

Взвешивают колбу (см. 8.3) с округлением результата до 10 мг.

Добавляют около 4 см^3 раствора внутреннего стандарта (см. 8.4.1), взвешенного с округлением результата до 10 мг. Аккуратно ополаскивают стенки колбы и растворяют весь остаток.

Анализируют раствор и интегрируют площадь пика S_x всех пиков между н-октаном и окончанием анализа (см. пример на рисунке В.2).

9 Вычисления

Количество растворенного остатка *ER*, выраженное в мг/кг, вычисляют, используя следующую формулу:

$$ER = \frac{(S_x - S_b) \cdot C_i \cdot M_s}{m \cdot S_i} \cdot 1000, \quad (2)$$

где S_x — площадь пика на хроматограмме между н-октаном и точкой окончания анализа;

S_b — площадь пика, полученная при холостом определении;

C_i — концентрация внутреннего стандарта (н-октана) в растворе А, мг/г;

M_s — масса раствора А, использованного для растворения остатка, г;

S_i — площадь пика внутреннего стандарта;

m — масса испытываемой пробы, г.

10 Выражение результатов

Результат записывают с точностью до 1 мг/кг.

11 Прецизионность

11.1 Общие положения

Прецизионность настоящего метода, которая была установлена в ходе статистической обработки данных межлабораторных испытаний проб СУГ с содержанием растворенного (маслянистого) остатка от 20 до 100 мг/кг и определена на основе статистического исследования результатов межлабораторных испытаний [2], выглядит следующим образом:

11.2 Повторяемость *r*

Расхождение между результатами испытаний, полученными одним и тем же оператором на одном и том же оборудовании при одинаковых условиях испытания на идентичной пробе в течение продолжительного периода времени при обычном и правильном выполнении метода испытаний, только в одном случае из 20 может превышать значения, указанные в таблице 2 (см. таблицу 3 для дополнительной информации).

11.3 Воспроизводимость *R*

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами испытаний, полученными разными операторами в разных лабораториях на идентичной пробе в течение продолжительного периода времени при правильном выполнении метода испытаний, только в одном случае из 20 может превышать значения, указанные в таблице 2 (см. таблицу 3 для дополнительной информации).

Таблица 2 — Повторяемость и воспроизводимость

r, мг/кг	*R*, мг/кг
$r = 0{,}054X + 3{,}51$ [a)]	$R = 0{,}14X + 9{,}06$ [a)]
[a)] X — масса остатка, мг/кг.	

Таблица 3 — Вычисленная прецизионность для разных значений содержания остатка

Уровень, мг/кг	*r*, мг/кг	*R*, мг/кг
20	5	12
50	6	16
75	8	20
100	9	23

Приложение А
(справочное)

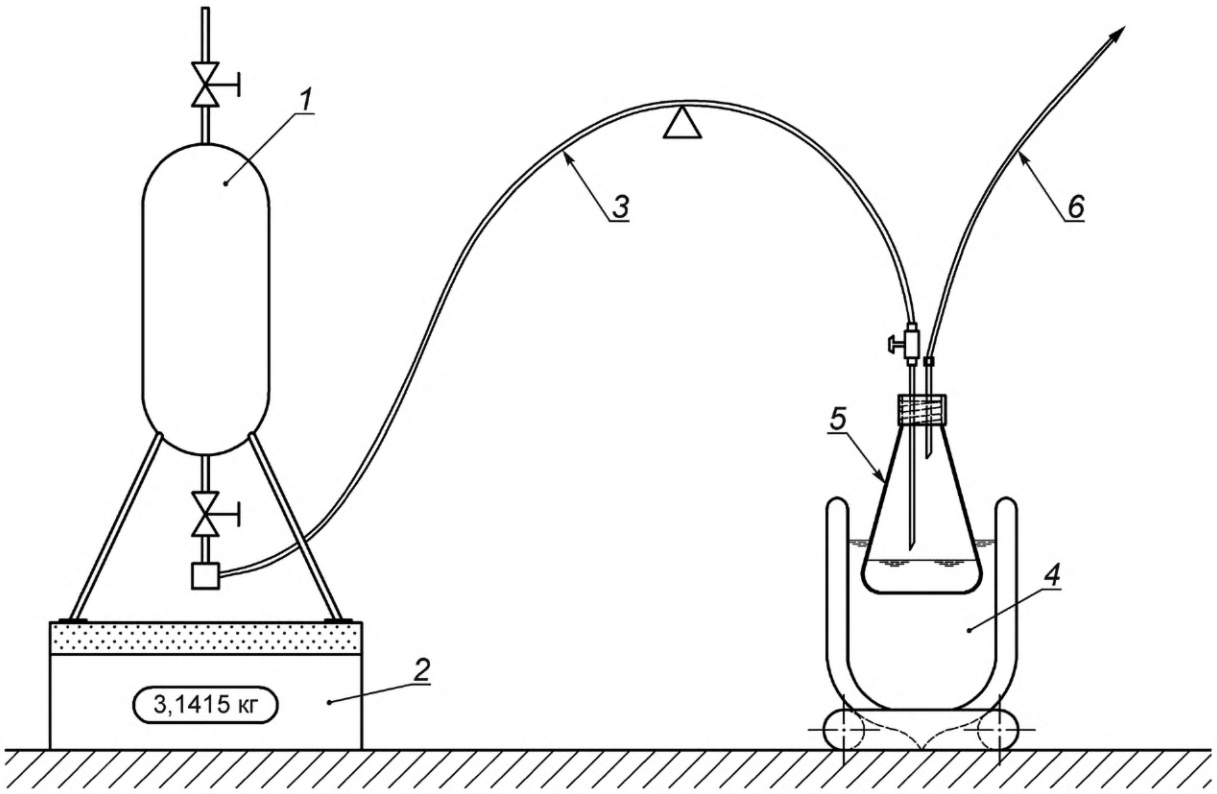
Оборудование для отбора и выпаривания проб

А.1 Устройство для отбора проб

- ПТФЭ-трубка или трубка из другого устойчивого к СУГ материала с наружным диаметром 1,6 мм и длиной около 1 м, не выделяющая каких-либо веществ, которые могли бы попасть в остаток пробы и совместимы с максимальным давлением;
- подходящий соединительный элемент одного конца данной трубки с вентилем контейнера для пробы (например, быстроразъемное соединение под приварку к гайке вентиля);
- подходящий соединительный элемент другого конца трубки к игольчатому вентилю, присоединенному к трубке для ввода пробы;
- игольчатый вентиль из нержавеющей стали с соответствующими соединениями, позволяющий регулировать поток (оборудование, подходящее для хроматографии);
- трубка для ввода пробы из нержавеющей стали с наружным диаметром 1,6 мм, длиной около 15 см с заостренным концом для прохождения через прокладку колбы.

А.2 Газоотводные трубки

Трубка из нержавеющей стали с наружным диаметром 3,2 мм, длиной около 15 см с заостренным концом для прохождения через прокладку колбы, присоединенная к газоотводной трубке через вытяжную систему.

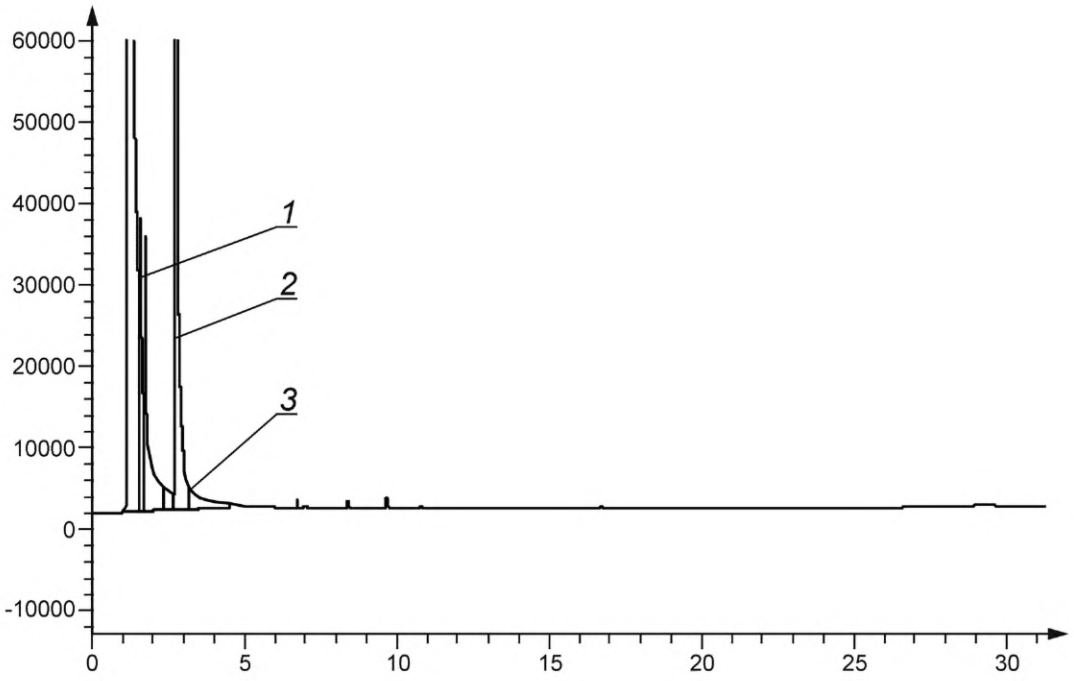


1 — контейнер для пробы;
2 — весы;
3 — гибкая ПТФЭ-трубка;
4 — охлаждающая баня (сосуд Дьюара или химический стакан);
5 — колба для выпаривания;
6 — газоотводная трубка

Рисунок А.1 — Оборудование для отбора проб сжиженного углеводородного газа

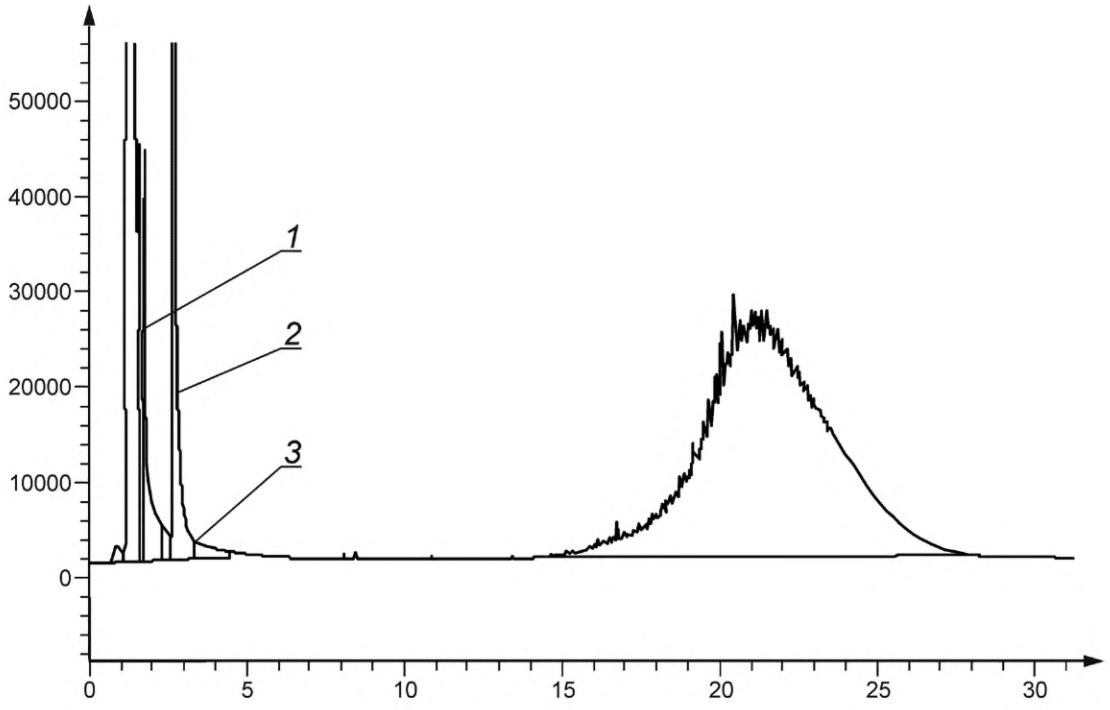
Приложение В
(справочное)

Примеры газовых хроматограмм



1 — CS_2;
2 — н-октан;
3 — начальная точка для интегрирования (без наклона CS_2)

Рисунок В.1 — Пример холостого определения



1 — CS_2;
2 — н-октан;
3 — начальная точка для интегрирования (без наклона CS_2)

Рисунок В.2 — Пример при определении остатка

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочного европейского стандарта межгосударственному стандарту

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного европейского стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
EN ISO 4257 (ISO 4257:2001)	IDT	ГОСТ ISO 4257—2013 «Газы углеводородные сжиженные. Метод отбора проб»
Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандарта: - IDT — идентичный стандарт.		

Библиография

[1] EN 15471, Liquefied petroleum gases — Determination of dissolved residues — High-temperature gravimetric method (Газы углеводородные сжиженные. Определение растворенного остатка методом высокотемпературной гравиметрии)

[2] EN ISO 4259, Petroleum products — Determination and application of precision data in relation to methods of test (Нефтепродукты. Определение и применение данных прецизионности в отношении методов испытания (ISO 4259))

УДК 662.767.7:006.352 МКС 75.160.20 IDT

Ключевые слова: газы углеводородные сжиженные, определение растворенного остатка, высокотемпературная газовая хроматография

Редактор *В.Н. Шмельков*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *С.В. Смирнова*
Компьютерная верстка *М.В. Малеевой*

Сдано в набор 07.04.2023. Подписано в печать 13.04.2023. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,68.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «Институт стандартизации»
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