ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

СҰЙЫҚ МҰНАЙ ӨНІМДЕРІ. БЕНЗИН
Бензолдың мөлшерін газды хроматография әдісімен анықтау

ЖИДКИЕ НЕФТЕПРОДУКТЫ. БЕНЗИН
Определение содержания бензола газохроматографическим методом

ҚР СТ 2051-2010

(СТБ ЕН 12177-2005 «Сұйық мұнай өнімдері. Этилденбеген бензин. Бензолдың мөлшерін газды хроматографты әдіспен анықтау», MOD)

Ресми басылым

Қазақстан Республикасы Индустрия және жаңа технологиялар министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитеті (Мемстандарт)

Астана

gost.e-ecolog.ru

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

СҰЙЫҚ МҰНАЙ ӨНІМДЕРІ. БЕНЗИН

Бензолдың мөлшерін газды хроматография әдісімен анықтау

ҚР СТ 2051-2010

(СТБ ЕН 12177-2005 «Сұйық мұнай өнімдері. Этилденбеген бензин. Бензолдың мөлшерін газды хроматографты әдіспен анықтау», MOD)

Ресми басылым

Қазақстан Республикасы Индустрия және жаңа технологиялар министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитеті (Мемстандарт)

Астана

Алғысөз

1 «Қазақстан метрология институты» республикалық мемлекеттік кәсіпорны **ДАЙЫНДАП ЕНГІЗДІ**

2 Қазақстан Республикасы Индустрия және жаңа технологиялар министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитеті төрағасының 2010 жылғы 29 қарашадағы № 541-од бұйрығымен **БЕКІТІЛІП ҚОЛДАНЫСҚА ЕНГІЗІЛДІ**

3 Осы стандарт Беларусь Республикасының ұлттық стандарты СТБ ЕН 12177-2005 «Сұйық мұнай өнімдері. Этилденбеген бензин. Бензолдың мөлшерін газды хроматограф әдісімен анықтау» стандартына қатысты қолданыстағы балама стандарттармен, Техникалық регламентпен, мәтінде курсивпен белгіленген, Қазақстан Республикасының аумағында жарамды терминологиямен өзгерту бөліктерімен толықтыру жолымен түрлендірілген.

Осы стандарттың атауы Беларусь Республикасының ұлттық стандартына қатысты өзгертілген.

Сәйкестік деңгейі – түрлендірілген, (MOD)

4 БІРІНШІ ТЕКСЕРУ МЕРЗІМІ 2016 жыл
ТЕКСЕРУ КЕЗЕҢДІЛІГІ 5 жыл

5 АЛҒАШ РЕТ ЕНГІЗІЛДІ

Осы стандартқа енгізілген өзгерістер туралы ақпарат «Стандарттау жөніндегі нормативтік құжаттар» сілтемесіне, ал өзгерістер мәтіні - «Мемлекеттік стандарттар» ай сайынғы ақпараттық сілтемелеріне жарияланады. Осы стандарт қайта қаралған (жойылған) немесе ауыстырылған жағдайда, тиісті ақпарат «Мемлекеттік стандарттар» ақпараттық сілтемесіне жарияланады

Осы стандарт Қазақстан Республикасы Индустрия және жаңа технологиялар министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитетінің рұқсатынсыз ресми басылым ретінде толықтай немесе бөлшектеліп басылып шығарыла, көбейтіле және таратыла алмайды

Мазмұны

1	Қолданылу саласы	1
2	Нормативтік сілтемелер	1
3	Әдістің мәні	2
4	Реактивтер және материалдар	2
5	Жабдық	3
6	Сынамаларды іріктеу	5
7	Сынауды жүргізу	5
8	Нәтижелерді өңдеу	6
9	Нәтижелерді көрсету	7
10	Әдіс дәлдігі	7
11	Сынау хаттамасы	8
А қосымшасы (ақпараттық)	Бағаналарды ауыстыру әдісі бойынша нұсқаулықтар	9

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

СҰЙЫҚ МҰНАЙ ӨНІМДЕРІ. БЕНЗИН

Бензолдың мөлшерін газды хроматография әдісімен анықтау

Енгізілген күні 2012-01-01

1 Қолданылу саласы

Осы стандарт қайнаудың біту температурасы 220 °С аспайтын, этилденбеген бензиндерде 0,05 %-дан 6 %-ға дейін көлемдік үлестер ауқымында бағаналарды ауыстырумен газды хроматография әдіспен бензолдың құрамын анықтау әдісін белгілейді.

Осы стандартта белгіленген әдіс құрамына оттекті құрайтын органикалық қосылыстар кіретін, бензиндерде бензолды анықтау үшін қолданады, *олар «бензин, дизельдік отын және мазут қауіпсіздік талаптары» Техникалық регламент талаптарына сәйкес келуі қажет.*

1-ЕСКЕРТПЕ Осы стандартта % (V/V) және % (m/m) шартты белгілеулері көлемі немесе массасы бойынша пайыздық құрамын белгілейді.

2-ЕСКЕРТПЕ Осы стандартты қолдану қауіпті заттар, операциялар және жабдықтарды қолданумен байланысты. Осы стандарт оны қолданумен байланысты, барлық қауіпсіздік мәселелерін қамтымайды. Стандартты қолдану бойынша шектеулерді белгілеу және қауіпсіздік техниканы сақтау үшін жауапкершілікті осы стандарттың тұтынушысы алады.

2 Нормативтік сілтемелер

Осы стандартты пайдалану үшін мынадай сілтемелік құжаттар қажет:

2010 жылғы 1 наурыздағы Қазақстан Республикасы Үкімет қаулысымен бекітілген № 153 «Бензин, дизель отыны және мазут қауіпсіздігіне қойылатын талаптар» техникалық регламенті

ҚР СТ ИСО 3675-2004 Шикі мұнай мен мұнай өнімдері. Ареометрді қолданып, тығыздықты зертханалық анықтау әдісі

ҚР СТ ИСО 12185-2005 Шикі мұнай мен мұнай өнімдері. Тығыздықты анықтау. U-түріндегі түтікті аспаптағы ауытқуларды басу әдісі

ҚР СТ ИСО 3170-2006 Мұнай және мұнай өнімдері. Сынамаларды қолмен іріктеу әдістері

ҚР СТ ИСО 3171-2007 Мұнай өнімдері. Сұйық көмірсутектері. Құбыр жолдарынан автоматты түрде сынамаларды іріктеу

Ресми басылым

ҚР СТ 1319-2004 Шикі мұнай және сұйық немесе қатты мұнай өнімдері. Тығыздығын немесе салыстырмалы тығыздығын анықтау. Тығынды капиллярлы пикнометрді және градусталған екі капиллярлы пикнометрді қолдаумен әдіс.

ҚР СТ 1642-2007 Мұнай. Тығыздықты, салыстырмалы тығыздықты (меншікті салмақты) немесе API градустарында тығыздықты анықтау әдісі.

ГОСТ 2517-85 Мұнай және мұнай өнімдері. Сынамаларды іріктеу әдісі.

ЕСКЕРТПЕ Осы стандартты пайдаланған кезде сілтеме стандарттар ағымдағы жылдағы жай-күйі бойынша жыл сайын басылып шығарылатын «Стандарттау жөніндегі нормативтік құжаттар» ақпараттық сілтемесі бойынша және ағымдағы жылда жарияланған тиісті ай сайын басылып шығарылатын ақпараттық сілтемелер бойынша тексерген дұрыс. Егер сілтеме құжат ауыстырылса, (өзгертілсе), онда осы стандартты пайдаланған кезде ауыстырылған (өзгертілген) стандартты басшылыққа алу керек. Егер сілтеме құжат ауыстырусыз жойылса, онда оған сілтеме берілген ереже осы сілтемені қозғамайтын бөлікте қолданылады

3 Әдістің мәні

Бірінші капиллярлық бағанада сынаманың бензол құрамды фракциясын белгілейді. Екінші капиллярлық бағанада бензол бөлектенеді, және оның құрамы жалын-иондалған детектордың көмегімен анықталады.

1-ЕСКЕРТПЕ Кейбір оттек құрайтын органикалық қосылыстар тек бір бөлгіш бағананы қолданумен газды хроматографты әдісті қолдануда бензолды анықтауға бөгет болады.

2-ЕСКЕРТПЕ Бағаналарды ауыстыру әдісі бойынша көрсетілулер А қосымшасында келтірілген.

4 Реактивтер және материалдар

4.1 Газ-тасушы

Көмірсутекті құрамайтын сутегі, гелий немесе азот.

ЕСКЕРТПЕ Ауамен қоспалардағы сутегі көлемдік концентрацияның 4 %-дан 75 % дейін ауқымында жарылуға қауіпті. Сутегі үшін барлық қосылыстар және құбыржолдар қоршаған ортаға сутегінің ағып кетуін алдын алу мақсатында герметикалық болу қажет.

4.2 Градустаушы сынамаларды дайындау үшін реактивтер

ЕСКЕРТПЕ Градустаушы қоспалар, ереже бойынша, «кәсіпорында қолданатын, стандарттық үлгіден», еріткіштен және бензолдан тұрады.

4.2.1 Бензол

Тазалық дәрежесі 99,0 % кем болмауы тиіс (m/m).

ЕСКЕРТПЕ Бензол уландырғыш және канцероген зат болып табылады.

4.2.2 Еріткіш

Бензолды, *«кәсіпорында қолданатын, стандарттық үлгіні»* құрамауы қажет, гептан қолдануға болады.

4.3 *«Кәсіпорын ішінде қолданатын, стандарттық үлгі»*

Егер реактив кәсіпорында «стандарттық үлгі» ретінде қолданылса, онда талданатын сынамада оның болмауын қамтамасыз ету қажет.

ЕСКЕРТПЕ *Кәсіпорын ішінде қолданатын, стандарттық үлгілер ретінде кәсіпорынның стандарттық үлгілері, аттестатталған қоспалар, ерітінділер және т.б. қолданылуы мүмкін.*

5 Жабдық

Әдетте зертханалық және шыны керек-жарақтар мына сынауыш құралдармен бірге қолданады.

5.1 Газды хроматографиялық сынауыш құрылғы

5.1.1 Бағаналарды ауыстыру үшін құрылғылармен жабдықталған және термостаттың тероретеуішімен немесе екі термостатпен газды хроматограф үшін реттеуішпен қамтылған газды хроматографы. Газды хроматограф *екі жалын-иондалған детектормен (ЖИД)* қамтылуы қажет.

ЕСКЕРТПЕ Сынаманы енгізу нүктесінен детекторлық құрылғысына дейін шыны жүйені толығымен қолдану ұсынылады, өйткені бензин оттек құрайтын қосылыстарды құруы мүмкін, олар металдан жүйені қолданғанда коррозияға әкелуі мүмкін және ұстау уақытының өзгеруіне әкелуі мүмкін.

5.1.2 Екі капиллярлық бағаналар, олардың әрқайсысының іші бензол және еріткіш пиктерінің бөлінуі екінші бағанадан шыққаннан кейін 1 кем болмайтын өлшемді, түрлі полярлық затпен жабылған. А және В пиктерінің бөліну дәрежесі R (1 сурет) мына формуламен есептеледі:

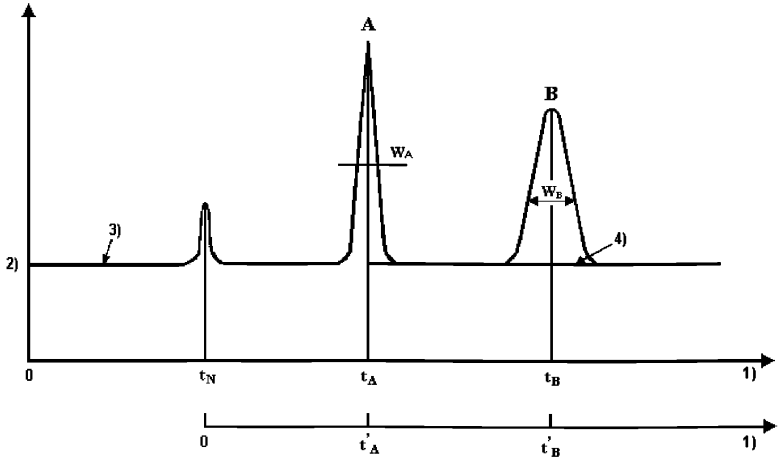
$$R = 1{,}18\frac{t'_B + t'_A}{W_A + W_B}, \qquad (1)$$

бұндағы t'_A – А құраушылардың ұстау уақыты;

t'_B –В құраушылардың ұстау уақыты;

W_A – А құраушы үшін биіктік жартысындағы пиктің ені;

W_B –В құраушы үшін биіктік жартысындағы пиктің ені.



1) Уақыт
2) Бастау
3) Нөлдік сызық
4) Базалық сызық

ЕСКЕРТПЕ t_N – инертті құраушылар үшін ұстау уақыты, мысалы метан, хроматографиялық бөлусіз бағана арқылы өтуде.

1 сурет– А және В пиктердің бөліну дәрежесін анықтау

5.1.3 Газ-тасушы үшін шығын өлшеуіш

5.1.4 *Тіркеуші құрылғы* және/немесе интегратор

Өзіндік жазушы құрылғысы бар дабыл күшейткіші немесе интегратор немесе квадраттық миллиметрлерде пиктер ауданына сәйкес келетін, аудан мәндерін есептеу үшін мәліметтерді өңдеу жүйесі.

5.2 Сынамаларды енгізу үшін құрылғы

5.3 Политетрафторэтиленмен (ПТФЭ) жабуы бар, герметикалық *резиналық мембранамен* жабдықталған, әдетте сыйымдылығы 10 $см^3$ден 100 $см^3$ дейін болған, сынамалар үшін сауыт.

6 Сынамаларды іріктеу

Егер басқа талаптар белгіленбеген болса, сынамалар *ҚР СТ ИСО 3170-2007* немесе *ҚР СТ ИСО 3171-2007* немесе *ГОСТ 2517-85* бойынша іріктеледі.

7 Сынауды жүргізу

7.1 Сынауыш жабдықты жұмысқа дайындау

7.1.1 Жалпы ережелер

Сынауыш жабдық дайындалады және сынау шарттары дайындаушы нұсқаулығымен сәйкес белгіленеді.

7.1.2 Газ-тасушы

Газ-тасушы ағынының қысымын және жылдамдығын бөліну дәрежесі 5.1.2 келтірілгенге сәйкес келетіндей етіп белгілейді.

7.2 *Градустау*

Градустаушы сынаманы бензолдың белгілі массасын (4.2.1) және *«кәсіпорында қолданатын, стандарттық үлгімен»* (4.3) сәйкес еріткішпен (4.2.2) араластыруымен дайындайды.

Осындай әдіспен дайындалған *градустаушы* сынаманың белгілі санын газды хроматографқа енгізеді. Енгізілетін үлгінің көлемі бағананың және басқа қосымша айлабұйымдардың сыйымдылығынан аспауы тиіс, сондай-ақ детектор дабылдың сызықтық тәуелділігіне теріс әсер етпеуі тиіс.

Бензол және *«кәсіпорында қолданатын, стандарттық үлгі»* үшін ұстау уақытын анықтайды.

Бензол үшін *градустаушы* коэффициентті *f* мына формуламен есептейді:

$$f = \frac{m_1 \cdot A_2}{A_1 \cdot m_2}, \qquad (2)$$

бұндағы m_1 – *градустаушы* сынамадағы бензолдың массасы, г;

A_2 – *«кәсіпорында қолданатын, стандарттық үлгі»* пиктің ауданы, мм^2;

A_1 – бензол пиктің ауданы, мм^2;

m_2 – *градустаушы* сынамада «кәсіпорында қолданатын, стандарттық үлгінің» массасы, г.

7.3 Тығыздықты анықтау

Сынаманың тығыздығын ρ_s, кг/м^3, 15 °С болғанда *ҚР СТ ИСО 3675-2004*, *ҚР СТ 1319-2004*, *ҚР СТ ИСО 12185* немесе *ҚР СТ 1642-2007*, немесе тығыздықты анықтау әдісін белгілейтін Қазақстан Республикасының басқа нормативтік құжаттармен анықтайды және 0,1 кг/м^3 дейін дөңгелектейді.

7.4 Сынау үшін сынаманы дайындайды

7.4.1 Сынаманы 5°С-дан 10°С дейін температурада суытады. *Резиналық мембранасы* бар сынамалар үшін сауытты 0,1 мг дейін дәлдікпен, сауытты тығындамай өлшейді.

7.4.2 *«Кәсіпорында қолданатын, стандарттық үлгінің»* (4.3) белгілі санын сынамалар үшін сауытқа енгізеді. Ішіндегісімен және *резиналық мембранасы* бар сынамалар үшін сауытты, 0,1 мг дейін дәлдікпен, сынамалар үшін сауытты тығындамай өлшейді. *«Кәсіпорында қолданатын, стандарттық үлгінің»* массасы m_{ST}, г, сынау үшін сынамалар массасы 2 % -дан 5 %-ға дейін құрауы қажет, бірақ 0,050 г-нан кем болмауы тиіс.

7.4.3 Суытылған сынамалардың мөлшерін, әдетте 5 $см^3$-ден 100 $см^3$ дейін көлеммен, сынамалар үшін сауытқа енгізеді, және тез оны *резиналық мембранамен* тығындайды. Ішіндегісімен сынамалар үшін сауытты 0,1 мг дейін дәлдікпен өлшейді, сынау үшін сынамалар массасын m_5 граммда 0,1 мг дейін дәлдікпен жазады.

7.4.4 *«Кәсіпорында қолданатын, стандарттық үлгінің» массасы* m_{ST} сынау үшін дайындалған сынамаға *массалық пайызда* беріледі. Сынамалар үшін сауытты, сауыттың құрамының бір текті қоспаны алғанға дейін сілкейді.

7.5 Сынаманы енгізу

Сынау үшін дайындалған сынаманың белгілі санын (7.4) шприцтің көмегімен газды хроматографқа енгізеді. Сынамалардың көлемі бағананың және басқа қосымша айлабұйымдардың сыйымдылығынан аспауы тиіс, сондай-ақ детектор дабылдың сызықтық тәуелділігіне теріс әсер етпеуі тиіс.

7.6 Хроматограмманың талдауы.

Алынған хроматограмманы талдаңыз және ұстау уақыты бойынша бензолға және «кәсіпорында қолданатын, стандарттық үлгіге» сәйкес келетін, пиктерді теңестіріңіз (7.2).

8 Нәтижелерді өңдеу

8.1 Сынама мөлшерінде бензол массасын есептеу

Сынама мөлшерінде бензол массасын m_3, г мына формула бойынша есептейді

$$m_3 = \frac{f \cdot A_3 \cdot m_4}{A_4}, \qquad (3)$$

бұндағы f –бензол үшін *градустаушы* коэффициенті;

A_3 – бензол пиктің ауданы, $мм^2$;

m_4 – *«кәсіпорында қолданатын, стандарттық үлгінің»* сынама мөлшерінде құрайтындардың массасы (7.4.2), г;

A_4 – *«кәсіпорында қолданатын, стандарттық үлгі»* пиктің ауданы, $мм^2$.

8.2 Сынама мөлшерінде бензол көлемін есептеу

Сынама мөлшерінде бензол көлемін V_1, $см^3$, мына формула бойынша есептейді

$$V_1 = \frac{m_3 \cdot 1000}{\rho_b}, \quad (4)$$

бұндағы m_3 – сынама мөлшерінде бензол массасы (8.1), г;
ρ_b – 15 °С болғанда бензол тығыздығы, 884,3 кг/м^3.

8.3 Сынама мөлшерінің көлемін есептеу
Сынама мөлшерінің көлемін V_2, $см^3$, мына формула бойынша есептейді

$$V_2 = \frac{m_5 \cdot 1000}{\rho_s}, \quad (5)$$

бұндағы е m_5 – сынама мөлшерінің массасы (7.4), г;
ρ_s – 15 °С болғанда сынама тығыздығы, кг/м^3

8.4 *Көлемдік пайызда* бензолдың құрамын есептеу.
Көлемдік пайызда сынамадағы бензолдың құрамын φ мына формула бойынша есептейді

$$\varphi = \frac{V_1 \cdot 100}{V_2}, \quad (6)$$

бұндағы V_1 – сынама мөлшеріндегі бензол көлемі (8.2), $см^3$;
V_2 – сынама мөлшерінің көлемі (8.3), $см^3$.

9 Нәтижелерді көрсету

Көлемдік пайызда бензолдың құрамын % (V/V), 0,01 % (V/V) дейін дәлдікпен көрсетеді.

10 Әдіс дәлдігі

10.1 Қайталау (ұқсастық) r
Сынаудың *қалыпты және дұрыс әдісінде* бірдей сынауыш өнімде, бір жабдықта бір орындаушымен алынған, анықтаманың екі нәтижелері арасындағы айырмашылық тек жиырмадан бір жағдайда 1 кестеде келтірілген мәннен асуы мүмкін.
10.2 Жаңғырту R
Сынау әдісін әдетті және дұрыс орындауда бірдей сынауыш өнімде, түрлі зертханаларда жұмыс істейтін, түрлі орындаушымен алынған,

сынаудың екі бөлек және тәуелсіз нәтижелердің арасындағы айырмашылық, тек жиырмадан бір жағдайда 1 кестеде келтірілген мәннен асуы мүмкін.

1 кесте – Қайталау (ұқсастық) және жаңғырту

Бензолдың құрамы, *% об.* (V/V)	Қайталау (ұқсастық), *% об.* (V/V)	Жаңғырту, *% об.* (V/V)
0,05-тен 0,15-ке дейін	0,005	0,01
0,15 -тен 1,50-ге дейіннен көп	0,03	0,10
1,50-ден 6,00-ге дейіннен көп	0,05	0,25

11 Сынау хаттамасы

Сынау хаттамасы мынадай мағлұматтарды құрауы қажет:

a) сынауыш өнімнің типі және теңестіруі;
b) осы стандартқа сілтеме;
c) сынаманы іріктеу әдісі (6 бөлім);
d) сынама тығыздығы (7.3)
e) сынау нәтижелері (9 бөлім);
f) сынаудың белгіленген әдісінен кез келген ауытқу;
g) сынауды жүргізу күні.

А қосымшасы
(ақпараттық)

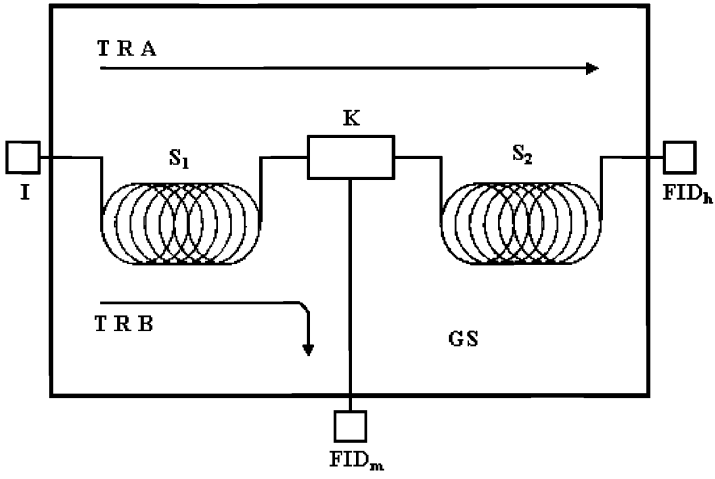
Бағаналарды ауыстыру әдісі бойынша нұсқаулықтар

А.1 Жалпы ережелер

Бағаналарды ауыстыру газохроматографиялық жүйенің бөлу қабілеттілігін жоғарылату мақсатымен қолданады, онда қосымша бағаналарды қолдануда (көп өлшемді хроматография) бөлінбейтін құраушылар бөлінеді.

Бағаналарды ауыстыру үшін арналған шағырлар пиктерді алу үшін қажетті көлемдермен салыстырғанда кіші көлемге ие болу керек, және сынамаға әсер етпейді. Бағаналар арқылы газ ағынының бағытын өзгерту үшін шағырлар орнына қысымды өзгерту қолдануы мүмкін (немесе жанама ауыстыру). А.1 суретінде ағындардың шағырсыз ауыстыру сұлбасы келтірілген.

Жүйенің орталық элементі – бұл қосушы *элемент*, оның көмегімен газ-тасушы пневматикалық тәсілмен ауысуы мүмкін. Қосушы түйінде ағынның шамасы және бағыты еркін таңдалады. Сынама 1 бағанадан 2 бағанаға немесе арнайы детекторға, пик түріне әсер етпей бағытталуы мүмкін.



GC – Термостаты бар газды хроматограф
I – Ағын бөлгіші бар сынаманы енгізу құрылғысы
S1 – Бөлгіш капиллярлық бағана (бірінші бағана)

S2 – Бөлгіш капиллярлық бағана (негізгі бағана)
K – Deans әдісіне сәйкес келетін қосушы түйін
T R A – Тік ағын позициясындағы газ-тасушының ағыны
T R B – Kernschnitt позициясындағы газ-тасушының ағыны
FID m – Қадағалаушы ЖИД
FID h – Негізгі ЖИД

А.1 суреті – Deans әдісі бойынша қосушы түйін көмегімен ағынды пневматикалық ауыстыру сұлбасы

А.2 Ағынды ауыстыру үшін құралдың негізгі параметрлері (Flu.schalt-Verfahren)

А.1 кестеде келтірілген құрал параметрлерін ең қолайлы деп санайды. Аналогтік құралдарды қолдануда параметрлер келтірілген мәндерден айырмашылық етуі мүмкін. Кез келген жағдайда оларды пайдалану бойынша дайындаушы басшылығымен сәйкес оңтайландыру қажет.

А.1 кестесі

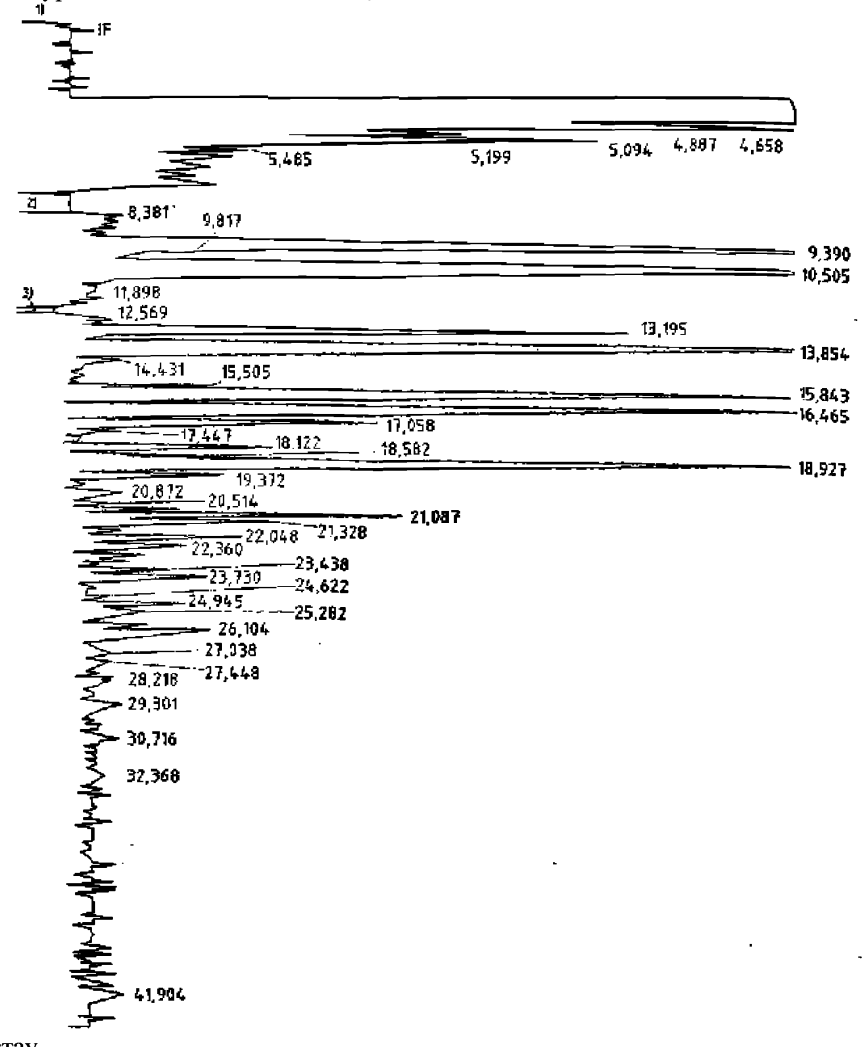
Атауы	Құрал параметрлері
Құрал	газды хроматограф с Deans-Schaltung
Детектор	жалын-иондалған детектор
Буландырғыш температурасы	150 °С
Газ-тасушы	азот
Ағын бөлгіші бар сынаманы енгізу құрылғысы	1 : 80
Енгізуші сынаманың көлемі	0,5 мкл
1 термостат	40 °С
Температураны бағдарламалау	6 мин бойы 40 °С, кейін кейінгі жылыту 5 °С/мин 120 °С дейін
1 бағана	Ұзындық – 50 м, ішкі диаметр – 0,25 мм; ені 0,4 мкм болған трисцианоэтоксипропанмен жабуы бар кварцтік бағана (ТЦЭП)
2 термостат (таңдау бойынша)	40 °С
Температураны бағдарламалау	9 мин бойы 40 °С, кейінгі жылыту 5 °С/мин 120 °С дейін
2 бағана	Ұзындық – 25 м, ішкі диаметр – 0,25 мм; ені 0,4 мкм болған метилсиликонмен жабуы бар кварцтік бағана

А.3 Газды хроматограммалар

А.2 және А.3 суреттерінде бағаналарды ауыстыру әдісін қолданумен бензинде бензолдың анықтауда алынған, хроматограммалар келтірілген. Бөлек құраушылардың ұстау уақыты сәйкес эталондық заттарды қолдану жолымен белгіленуі мүмкін.

А.2 суретінде бірінші бағанада бөлу көрсетілген.

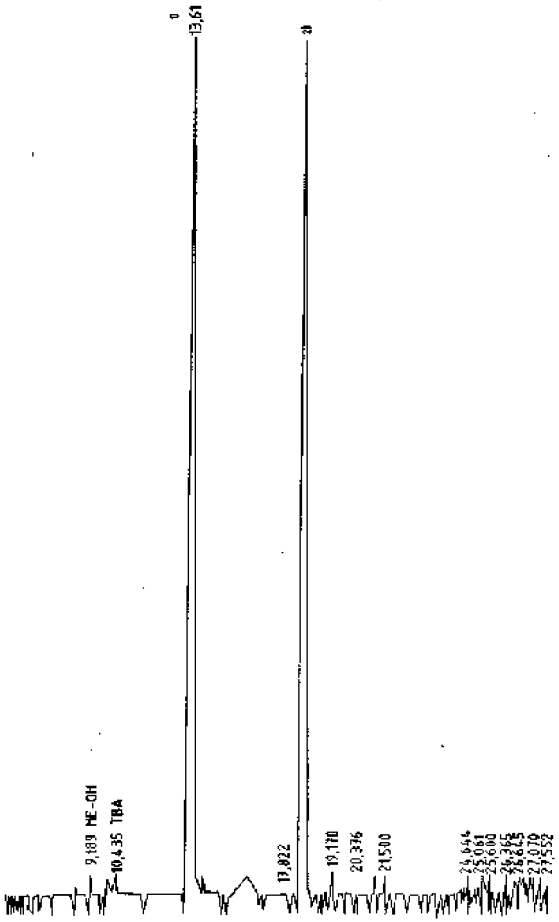
А.3 суретінде екінші бағанада бөлу көрсетілген.



1) Бастау

2) Бензол
3) «*Кәсіпорында қолданатын, стандарттық үлгі*»

А.2 суреті – Бағаналарды ауыстыруда фракциялауды көрсететін хроматограмма



1) Бензол
2) «*Кәсіпорында қолданатын, стандарттық үлгі*»

А.3 суреті – бензол және «кәсіпорында қолданатын, стандарттық үлгінің» бөлуін көрсететін хроматограмма

ӘОЖ 665.738:543.544.3(083.74) **МСЖ 75.160.20**

Түйінді сөздер: сұйық мұнай өнімдері, бензин, бензолдың құрамы, газды хроматография

Ескертулер үшін

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ЖИДКИЕ НЕФТЕПРОДУКТЫ. БЕНЗИН

Определение содержания бензола газохроматографическим методом

СТ РК 2051-2010

(СТБ ЕН 12177-2005 «Нефтепродукты жидкие.Неэтилированный бензин. Определение содержания бензола методом газовой хроматографии», MOD)

Издание официальное

Комитет технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан (Госстандарт)

Астана

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН республиканским государственным предприятием «Казахстанский институт метрологии».

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан от 29 ноября 2010 года № 541-од

3 Настоящий стандарт модифицирован по отношению к национальному стандарту Республики Беларусь СТБ ЕН 12177-2005 «Нефтепродукты жидкие. Неэтилированный бензин. Определение содержания бензола методом газовой хроматографии», путем дополнения стандарта альтернативными действующими стандартами, Техническим регламентом, в части изменения терминологии, действующей на территории Республики Казахстан, которые выделены по тексту курсивом.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования национального стандарта Республики Беларусь.

Степень соответствия – модифицированный (*MOD*)

4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2016 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в указателе «Нормативные документы по стандартизации», а текст изменений – в ежемесячных информационных указателях «Государственные стандарты». В случае пересмотра (отмены) или замены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в информационном указателе «Государственные стандарты»

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан

Содержание

1	Область применения	1
2	Нормативные ссылки	1
3	Сущность метода	2
4	Реактивы и материалы	2
5	Оборудование	3
6	Отбор проб	5
7	Проведение испытаний	5
8	Обработка результатов	6
9	Представление результатов	7
10	Точность метода	7
11	Протокол испытания	8
Приложение А (информационное)	Указания по способу переключения колонок	9

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ЖИДКИЕ НЕФТЕПРОДУКТЫ. БЕНЗИН
Определение содержания бензола газохроматографическим методом

Дата введения 2012-01-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания бензола методом газовой хроматографии с переключением колонок в диапазоне объемных долей от 0,05 % до 6 % в неэтилированных бензинах, температура конца кипения которых не превышает 220 °С.

Установленный в настоящем стандарте метод применяется для определения бензола в бензинах, в состав которых входят кислородосодержащие органические соединения, *которые должны соответствовать требованиям Технического регламента "Требования к безопасности бензина, дизельного топлива и мазута".*

ПРИМЕЧАНИЕ 1 В настоящем стандарте условные обозначения % (V/V) и % (m/m) обозначают процентное содержание по объему или по массе.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Применение настоящего стандарта связано с использованием опасных веществ, операций и оборудования. Настоящий стандарт не охватывает всех проблем безопасности, связанных с его применением. Ответственность за соблюдение техники безопасности и установление ограничений по применению стандарта несет пользователь настоящего стандарта.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные нормативные документы:

Технический регламент "Требования к безопасности бензина, дизельного топлива и мазута" утвержденный Постановлением Правительства Республики Казахстан от 1 марта 2010 года № 153.

СТ РК ИСО 3675-2004 «Нефть сырая и нефтепродукты. Метод лабораторного определения плотности с использованием ареометра»

СТ РК ИСО 12185-2005 «Нефть сырая и нефтепродукты. Определение плотности. Метод измерения затухания колебаний на приборе с U-образной трубкой»

Издание официальное

СТ РК ИСО 3170-2006 Нефть и нефтепродукты. Ручные методы отбора проб.

СТ РК ИСО 3171-2007 Нефтепродукты. Жидкие углеводороды. Автоматический отбор проб из трубопроводов.

СТ РК 1319-2004 Нефть сырая и жидкие или твердые нефтепродукты. Определение плотности или относительной плотности. Метод с применением капиллярного пикнометра с пробкой и градуированного двухкапиллярного пикнометра.

СТ РК 1642-2007 Нефть. Метод определения плотности относительной плотности (удельного веса) или плотности в градусах API.

ГОСТ 2517-85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб.

ПРИМЕЧАНИЕ При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Нормативные документы по стандартизации» по состоянию на текущий год и соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Сущность метода

На первой капиллярной колонке выделяется бензолосодержащая фракция пробы. Во второй капиллярной колонке бензол отделяется, и содержание его определяется с помощью пламенно-ионизационного детектора.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Установлено, что некоторые кислородсодержащие органические соединения при использовании метода газовой хроматографии с применением только одной разделительной колонки мешают определению бензола.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Указания по способу переключения колонок приведены в Приложении А.

4 Реактивы и материалы

4.1 Газ-носитель

Водород, гелий или азот, не содержащие углеводородов.

ПРИМЕЧАНИЕ Водород в смеси с воздухом в диапазоне объемных концентраций от 4 % до 75 % взрывоопасен. Все соединения и трубопроводы для водорода должны быть герметичными с целью предотвращения утечки водорода в окружающую среду.

4.2 Реактивы для приготовления градуировочных проб

ПРИМЕЧАНИЕ Градуировочные смеси, как правило, состоят из бензола, растворителя и «стандартного образца, используемого на предприятии».

4.2.1 Бензол

Степень чистоты не менее 99,0 % (m/m).

ПРИМЕЧАНИЕ Бензол является токсичным и канцерогенным веществом.

4.2.2 Растворитель

Не должен содержать бензол, «*стандартный образец, используемый на предприятии*», можно использовать гептан.

4.3 *«Стандартный образец, используемый внутри предприятия»*

Если реактив используется на предприятии в качестве «стандартного образца», то должно быть обеспечено, чтобы он не содержался в анализируемой пробе.

ПРИМЕЧАНИЕ *В качестве стандартных образцов, используемых внутри предприятия могут применяться стандартные образцы предприятий, аттестованные смеси, растворы и т.д.*

5 Оборудование

Используются обычные лабораторные и стеклянные принадлежности вместе со следующими испытательными приборами.

5.1 Газохроматографическое испытательное устройство

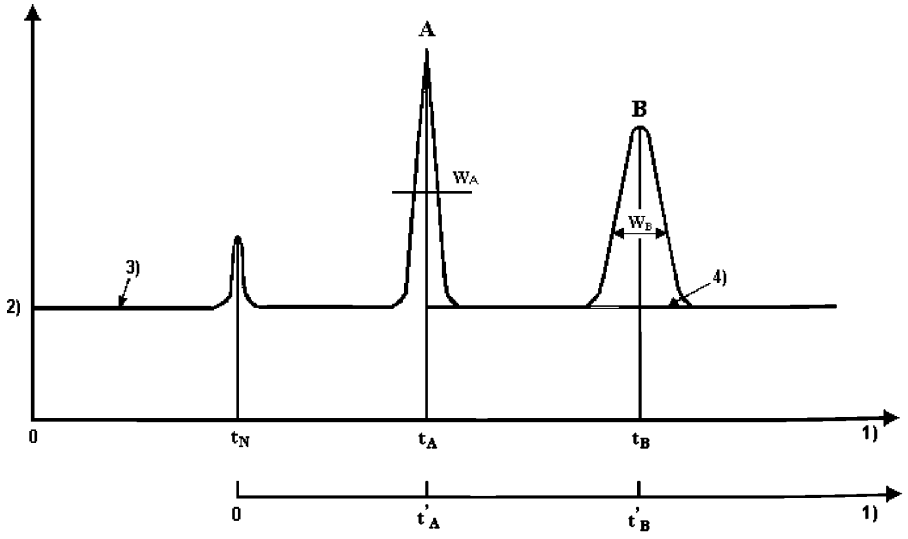
5.1.1 Газовый хроматограф, оборудованный устройством для переключения колонок и оснащенный программируемым терморегулятором термостата или регуляторами для газового хроматографа с двумя термостатами. Газовый хроматограф должен быть оснащен *двумя пламенно-ионизационными детекторами (ПИД)*.

ПРИМЕЧАНИЕ Рекомендуется использовать полностью стеклянную систему от точки введения пробы до детекторного устройства, так как бензин может содержать, кислородсодержащие соединения, которые при использовании систем из металла могут приводить к коррозии и вызывать изменения времени удерживания.

5.1.2 Две капиллярные колонки, каждая из которых внутри покрыта веществом различной полярности, таких размеров, чтобы степень разделения пиков бензола и растворителя после выхода из второй колонки составляла не менее 1. Степень разделения R пиков A и B (Рисунок 1) рассчитывается по следующей формуле:

$$R = 1{,}18\frac{t'_B + t'_A}{W_A + W_B}, \quad (1)$$

где t'_A – время удерживания компонента А;
t'_B – время удерживания компонента В;
W_A – ширина пика на половине высоты для компонента А;
W_B – ширина пика на половине высоты для компонента В.



1) Время
2) Старт
3) Нулевая линия
4) Базовая линия

ПРИМЕЧАНИЕ t_N – время удерживания для инертных компонентов, например метана, при прохождении через колонку без хроматографического разделения.

Рисунок 1 – Определение степени разделения пиков А и В

5.1.3 Расходомер для газа-носителя

5.1.4 *Регистрирующее устройство* и/или интегратор

Усилитель сигнала с самопишущим устройством или интегратор или система обработки данных для расчета значения площадей, соответствующих площадям пиков в квадратных миллиметрах.

5.2 Устройство для ввода проб

5.3 Сосуд для проб, обычно вместимостью от 10 $см^3$ до 100 $см^3$, оснащенный герметизирующей *резиновой мембраной*, имеющей покрытие политетрафторэтиленом (ПТФЭ).

6 Отбор проб

Если не установлены другие требования, пробы отбирают по *СТ РК ИСО 3170-2007* или *СТ РК ИСО 3171-2007* или *ГОСТ 2517-85.*

7 Проведение испытаний

7.1 Подготовка испытательного оборудования к работе

7.1.1 Общие положения

Испытательное оборудование подготавливается и условия испытания устанавливаются в соответствии с инструкцией изготовителя.

7.1.2 Газ-носитель

Давление и скорость потока газа-носителя устанавливаются таким образом, чтобы степень разделения соответствовала приведенной в 5.1.2.

7.2 *Градуировка*

Градуировочную пробу приготавливают смешиванием определенных масс бензола (4.2.1) и «*стандартного образца, используемого на предприятии*» (4.3) с соответствующим растворителем (4.2.2).

Определенное количество приготовленной таким образом *градуировочной* пробы вводят в газовый хроматограф. Объем вводимого образца не должен превышать вместимость колонки и других вспомогательных приспособлений, а также оказывать отрицательного воздействия на линейную зависимость сигнала детектора.

Определяют время удерживания для бензола и «*стандартного образца, используемого на предприятии*».

Градуировочный коэффициент f для бензола рассчитывают по следующей формуле:

$$f = \frac{m_1 \cdot A_2}{A_1 \cdot m_2}, \qquad (2)$$

где m_1 – масса бензола в *градуировочной* пробе, г;

A_2 – площадь пика «*стандартного образца, используемого на предприятии*», $мм^2$;

A_1 – площадь пика бензола, $мм^2$;

m_2 – масса «стандартного образца, используемого на предприятии» в *градуировочной* пробе, г.

7.3 Определение плотности

Плотность пробы ρ_s, кг/м^3, при 15 °С определяют в соответствии с *СТ РК ИСО 3675-2004*, *СТ РК 1319-2004*, *СТ РК ИСО 12185* или *СТ РК 1642-2007* или другими нормативными документами Республики Казахстан, устанавливающими метод определения плотности и округляют до 0,1 кг/м^3.

7.4 Подготовка пробы для испытания

7.4.1 Пробу охлаждают до температуры от 5°С до 10°С. Сосуд для проб (5.3) с *резиновой мембраной* взвешивают, не укупоривая сосуд, с точностью до 0,1 мг.

7.4.2 Определенное количество «*стандартного образца, используемого на предприятии*» (4.3) вносят в сосуд для проб. Сосуд для проб с содержимым и *резиновой мембраной* взвешивают с точностью до 0,1 мг, не укупоривая сосуд для проб. Масса «*стандартного образца, используемого на предприятии*» m_{ST}, г, должна составлять от 2 % до 5 % массы пробы для испытания m_5, однако не должна составлять менее 0,050 г.

7.4.3 Порцию охлажденной пробы, обычно объемом от 5 *см*^{3} до 100 *см*^{3}, вносят в сосуд для проб и сразу же его укупоривают *резиновой мембраной*. Сосуд для проб с содержимым взвешивают с точностью до 0,1 мг, массу пробы для испытания m_5 записывают в граммах с точностью до 0,1 мг.

7.4.4 *Массу «стандартного образца, используемого на предприятии»* m_{ST} в подготовленной для испытания пробе задают *в процентах массовых*. Сосуд для проб встряхивают до получения однородной смеси содержимого сосуда.

7.5 Введение пробы

Определенное количество подготовленной для испытания пробы (7.4) с помощью шприца вводят в газовый хроматограф. Объем пробы не должен превышать вместимость колонок и других вспомогательных приспособлений газового хроматографа и не оказывать отрицательного воздействия на линейную зависимость сигнала детектора.

7.6 Анализ хроматограммы.

Проанализируйте полученную хроматограмму и по времени удержания идентифицируйте пики, соответствующие бензолу и «стандартному образцу, используемому на предприятии» (7.2).

8 Обработка результатов

8.1 Расчет массы бензола в порции пробы

Массу бензола m_3, г, в порции пробы рассчитывают по следующей формуле

$$m_3 = \frac{f \cdot A_3 \cdot m_4}{A_4}, \qquad (3)$$

где *f – градуировочный* коэффициент для бензола;

A_3 – площадь пика бензола, мм^2;

m_4 – масса содержащегося в порции пробы (7.4.2) «*стандартного образца, используемого на предприятии*», г;

A_4 – площадь пика «*стандартного образца, используемого на предприятии*», мм^2.

8.2 Расчет объема бензола в порции пробы

Объем бензола V_1, *см*^{3}, в порции пробы рассчитывают по следующей формуле

$$V_1 = \frac{m_3 \cdot 1000}{\rho_b}, \quad (4)$$

где m_3 – масса бензола порции пробы (8.1), г;

ρ_b – плотность бензола при 15 °С, 884,3 кг/м^3.

8.3 Расчет объема порции пробы

Объем порции пробы V_2, *см*^{3}, рассчитывают по следующей формуле

$$V_2 = \frac{m_5 \cdot 1000}{\rho_s}, \quad (5)$$

где m_5 – масса порции пробы (7.4), г;

ρ_s – плотность пробы при 15 °С, кг/м^3

8.4 Расчет содержания бензола *в процентах объемных*.

Содержание бензола в пробе φ в процентах объемных рассчитывают по формуле

$$\varphi = \frac{V_1 \cdot 100}{V_2}, \quad (6)$$

где V_1 – объем бензола в порции пробы (8.2), *см*^{3};

V_2 – объем порции пробы (8.3), *см*^{3}.

9 Представление результатов

Содержание бензола указывают в объемных процентах % (V/V), с точностью до 0,01 % (V/V).

10 Точность метода

10.1 Повторяемость (сходимость) r

Расхождение между двумя результатами определения, полученными одним исполнителем на одном и том же оборудовании при одинаковых

условиях испытания на идентичном испытуемом продукте *при нормальном и правильном выполнении метода* испытания, только в одном случае из двадцати может превышать значение, приведенное в таблице 1 .

10.2 Воспроизводимость R

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами испытаний, полученными разными исполнителями, работающими в различных лабораториях на идентичном испытуемом продукте при обычном и правильном выполнении метода испытания, только в одном случае из двадцати может превышать значение, приведенное в таблице 1 .

Таблица 1 – Повторяемость (сходимость) и воспроизводимость

Содержание бензола, *% об.* (V/V)	Повторяемость (сходимость), *% об.* (V/V)	Воспроизводимость, *% об.* (V/V)
0,05 до 0,15	0,005	0,01
Более 0,15 до 1,50	0,03	0,10
Более 1,50 до 6,00	0,05	0,25

11 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать следующие сведения:

a) тип и идентификацию испытуемого продукта;

b) ссылку на настоящий стандарт;

c) метод отбора проб (раздел 6);

d) плотность пробы (7.3)

e) результаты испытаний (раздел 9);

f) любое отклонение от установленного метода испытаний;

g) дату проведения испытаний.

Приложение А
(информационное)

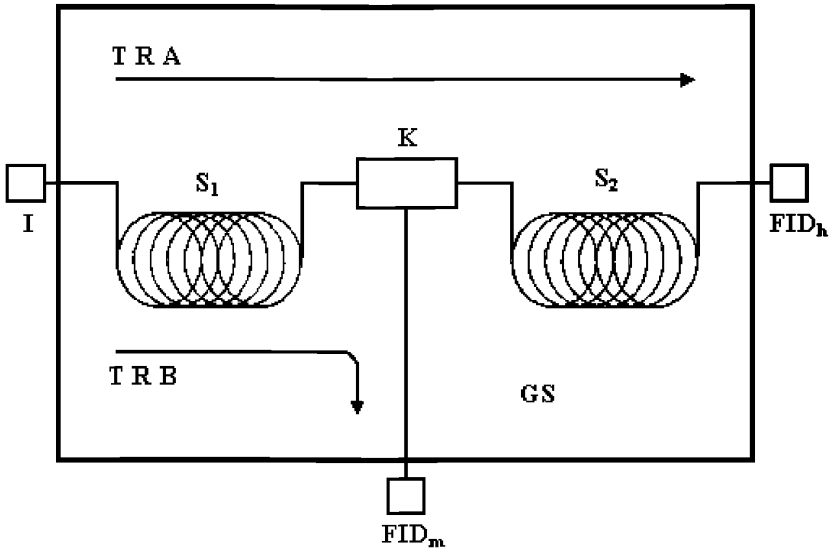
Указания по способу переключения колонок

А.1 Общее положение

Переключение колонок используется с целью повышения разделительной способности газохроматографической системы, в которой при использовании дополнительных колонок (многомерной хроматографии) разделяются неразделенные компоненты.

Предназначенные для переключения колонок вентили имеют меньший объем по сравнению с объемами, необходимыми для получения пиков, и не оказывают влияния на пробу. Взамен вентилей для изменения направления потока газа через колонки может применяться изменение давления (или косвенное переключение). На Рисунке А.1 приведена схема безвентильного переключения потоков.

Центральный элемент системы – это соединительный *элемент*, посредством которого поток газа-носителя может переключаться пневматическим способом. Величина и направления потока в соединительном узле выбираются произвольно. Проба может направляться из колонки 1 в колонку 2 или к специальному детектору, не оказывая воздействия на форму пика.



GC – Газовый хроматограф с термостатом
I – Устройство ввода пробы с делителем потока
S1 – Разделительная капиллярная колонка (первая колонка)
S2 – Разделительная капиллярная колонка (основная колонка)
K – Соединительный узел, соответствующий методу Deans
T R A – Поток газа-носителя в позиции прямого потока
T R B – Поток газа-носителя в позиции Kernschnitt
FID m – Отслеживающий ПИД
FID h – Основной ПИД

Рисунок А.1 – Схема пневматического переключения потока при помощи соединительного узла по методу Deans

А.2 Основные параметры прибора для переключения потока (Flu.schalt-Verfahren)

Приведенные в Таблице А.1 параметры прибора считаются наиболее подходящими. При использовании аналогичных приборов параметры могут отличаться от приведенных значений. В любом случае их следует оптимизировать в соответствии с руководством по эксплуатации изготовителя.

Таблица А.1

Наименование	Параметры прибора
Прибор	газовый хроматограф с Deans-Schaltung
Детектор	пламенно-ионизационный детектор
Температура испарителя	150 °С
Газ-носитель	азот
Устройство ввода пробы с делителем потока	1 : 80
Объем вводимой пробы	0,5 мкл
Термостат 1	40 °С
Программирование температуры	40 °С в течение 6 мин, затем последующее нагревание 5 °С/мин до 120 °С
Колонка 1	Длина – 50 м, внутренний диаметр – 0,25 мм; кварцевая колонка имеет покрытие трисцианоэтоксипропаном толщиной 0,4 мкм (ТЦЭП)

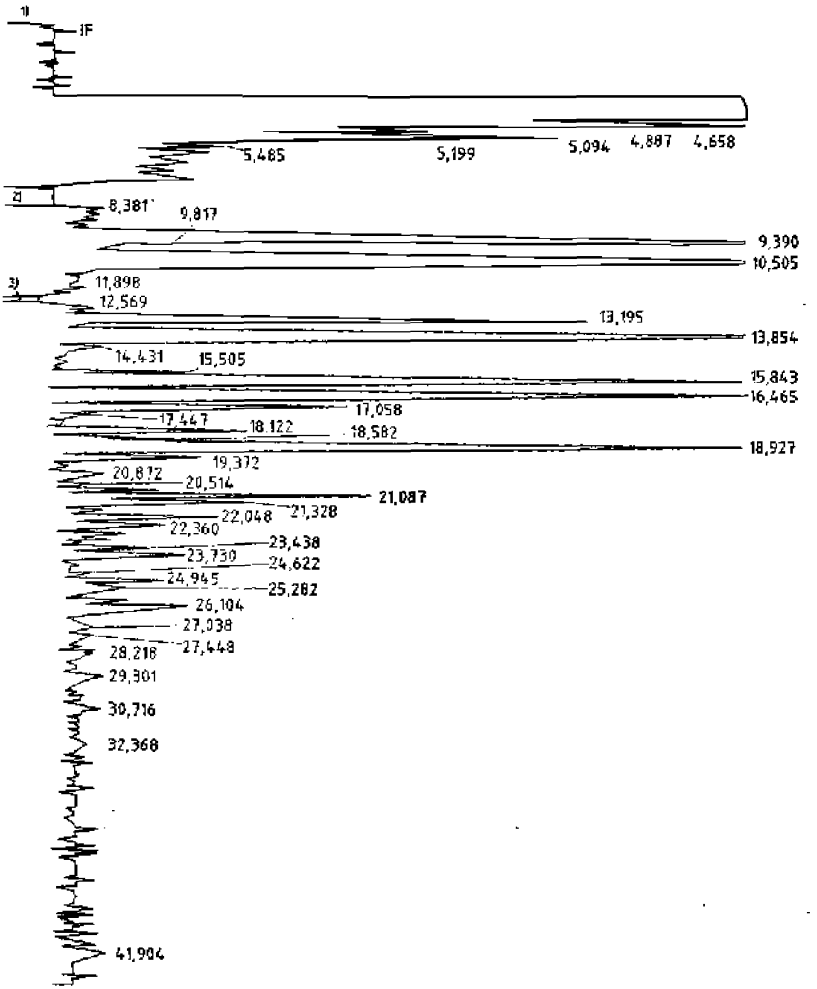
Термостат 2 (по выбору)	40 °С
Программирование температуры	40 °С в течение 9 мин, затем последующее нагревание 5 °С/мин до 120 °С
Колонка 2	Длина – 25 м, внутренний диаметр –0,25 мм; кварцевая колонка имеет покрытие метилсиликоном толщиной 0,4 мкм

А.3 Газовые хроматограммы

На Рисунках А.2 и А.3 приведены хроматограммы, которые были получены при определении бензола в бензине с использованием метода переключения колонок. Время удерживания отдельных компонентов может устанавливаться путем использования соответствующих эталонных веществ.

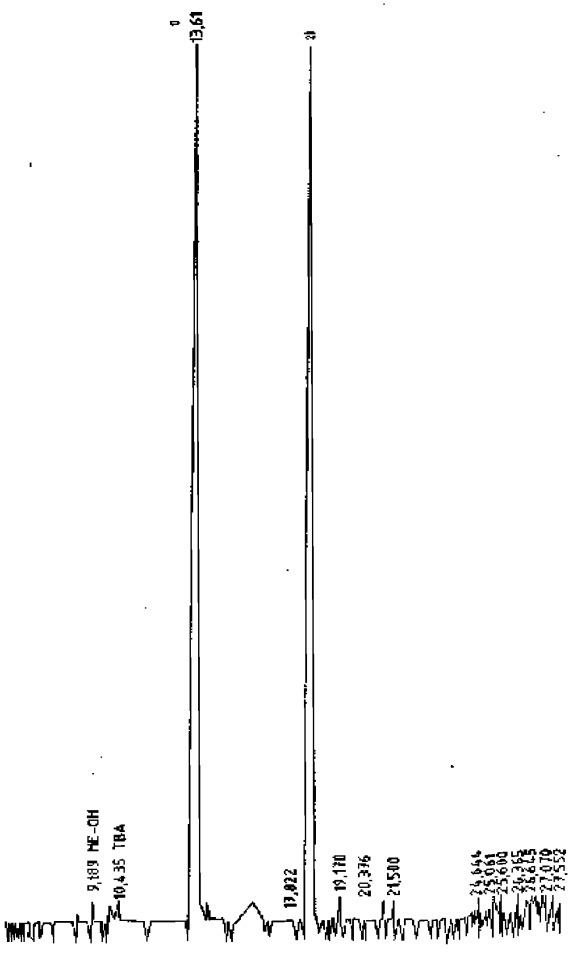
На Рисунке А.2 показано разделение в первой колонке.

На Рисунке А.3 показано разделение во второй колонке.



1) Старт
2) Бензол
3) «*Стандартный образец, используемый на предприятии*»

Рисунок. А.2 – Хроматограмма, показывающая фракционирование при переключении колонок



1) Бензол
2) «*Стандартный образец, используемый на предприятии*»

Рисунок А.3 – Хроматограмма, показывающая разделение бензола и «стандартного образца, используемого на предприятии»

УДК 665.738:543.544.3(083.74) **МКС 75.160.20**

Ключевые слова: нефтепродукты жидкие, бензин, содержание бензола, газовая хроматография

Басуға _____ ж. қол қойылды Пішімі 60х84 1/16
Қағазы офсеттік. Қаріп түрі «KZ Times New Roman»,
«Times New Roman»
Шартты баспа табағы 1,86. Таралымы ____ дана. Тапсырыс ____

«Қазақстан стандарттау және сертификаттау институты»
республикалық мемлекеттік кәсіпорны
010000, Астана қаласы, Орынбор көшесі, 11 үй,
«Эталон орталығы» ғимараты
Тел.: 8 (7172) 79 33 24

gost.e-ecolog.ru