МКС 75.160.20

к СТБ ЕН 12177-2005 Нефтепродукты жидкие. Неэтилированный бензин. Определение содержания бензола методом газовой хроматографии

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие. Пункт 3	Настоящий стандарт идентичен европейскому стандарту EN 12177:1998 Flüssige Mineralöler-zeugnisse. Unverbleiter ottokraftstoff. Bestimmung des Benzolgehaltes mittels Gaschromatographie. (ЕН 12177:1998 Нефтепродукты жидкие. Неэтилированный бензин. Определение содержания бензола методом газовой хроматографии).	Настоящий стандарт идентичен европейскому стандарту EN 12177:1998 Flüssige Mineralöler-zeugnisse. Unverbleiter ottokraftstoff. Bestimmung des Benzolgehaltes mittels Gaschromatographie (Нефтепродукты жидкие. Неэтилированный бензин. Определение содержания бензола методом газовой хроматографии), включая техническую поправку EN 12177:1998/AC:2000
Раздел 9	0,1 % *(V/V)*	0,01 % *(V/V)*

(ИУ ТНПА № 1-2012)

gost.e-ecolog.ru

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ ЕН 12177-2005

Нефтепродукты жидкие
НЕЭТИЛИРОВАННЫЙ БЕНЗИН
Определение содержания бензола методом газовой хроматографии

Нафтапрадукты вадкія
НЕЭТЫЛІРАВАНЫ БЕНЗІН
Вызначэнне змяшчэння бензолу метадам газавай храматаграфіі

(EN 12177:1998, IDT)

Издание официальное

БЗ 4-2005



Госстандарт
Минск

УДК 665.738:543.544.3(083.74) МКС 75.160.20 КП 03 IDT

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

Предисловие

Цели, основные принципы, положения по государственному регулированию и управлению в области технического нормирования и стандартизации установлены Законом Республики Беларусь «О техническом нормировании и стандартизации»

1 ПОДГОТОВЛЕН научно-производственным республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации (БелГИСС)»

ВНЕСЕН отделом стандартизации Госстандарта Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 28 апреля 2005 г. № 17

3 Настоящий стандарт идентичен европейскому стандарту EN 12177:1998 Flüssige Mineralölerzeugnisse. Unverbleiter ottokraftstoff. Bestimmung des Benzolgehaltes mittels Gaschromatographie. (ЕН 12177:1998 Нефтепродукты жидкие. Неэтилированный бензин. Определение содержания бензола методом газовой хроматографии).

Европейский стандарт разработан СЕН/ТК 19.

Перевод с немецкого языка(de).

Официальные экземпляры европейского стандарта, на основе которого подготовлен настоящий государственный стандарт, и стандартов на которые даны ссылки, имеются в БелГИСС.

Сведения о соответствии международных и европейского стандартов, на которые даны ссылки, государственным стандартам, принятым в качестве идентичных и модифицированного государственных стандартов, приведены в дополнительном приложении В.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Настоящий стандарт не может быть тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

Издан на русском языке

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Сущность метода 2
4 Реактивы и материалы 2
5 Оборудование 2
6 Отбор проб 4
7 Проведение испытаний 4
8 Обработка результатов 5
9 Представление результатов 5
10 Точность метода 6
11 Протокол испытания 6
Приложение А (справочное) Указания по способу переключения колонок 7
Приложение В (справочное) Сведения о соответствии международных и европейского стандартов, на которые даны ссылки, государственным стандартам, принятым в качестве идентичных и модифицированного государственных стандартов 11

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Нефтепродукты жидкие
НЕЭТИЛИРОВАННЫЙ БЕНЗИН
Определение содержания бензола методом газовой хроматографии

Нафтапрадукты вадкія
НЕЭТЫЛІРАВАНЫ БЕНЗІН
Вызначэнне змяшчэння бензолу метадам газавай храматаграфіі

Liquid petroleum products. Unleaded petrol.
Determination of benzene content by gas chromatographi

Дата введения 2005-11-01

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, приведенные в Директивах ЕС[1].

Примечание – В настоящем стандарте условные обозначения % *(V/V)* и % *(m/m)* применяются для выражения объемной или массовой доли в процентах.

Предупреждение. 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

Настоящий стандарт содержит требования из других публикаций посредством датированных и недатированных ссылок. При датированных ссылках на публикации последующие изменения или последующие редакции этих публикаций действительны для настоящего стандарта только в том случае, если они введены в действие путем изменения или путем подготовки новой редакции. При недатированных ссылках на публикации действительно последнее издание приведенных публикаций.

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ЕН ИСО 3675 Нефть сырая и нефтепродукты. Лабораторное определение плотности. Метод с применением ареометра (ИСО 3675:1993)

ЕН ИСО 3838 Нефть сырая и жидкие или твердые нефтепродукты. Определение плотности или относительной плотности. Метод с применением капиллярного пикнометра с пробкой и градуированного двухкапилярного пикнометра (ИСО 3838:1983)

ЕН ИСО 12185 Нефть сырая и нефтепродукты. Определение плотности с применением осциллирующей U-образной трубки (ИСО 12185:1996)

ИСО 3170 Нефтепродукты жидкие. Ручные методы отбора проб

ИСО 3171 Нефтепродукты жидкие. Автоматический отбор проб из трубопроводов

[1] Директива 85/21/ЕЕС, касающаяся содержания свинца в бензине, Директива 85/536/ЕЕС, касающаяся экономии сырой нефти за счет применения заменяющих компонентов в бензине.

Издание официальное

3 Сущность метода

С использованием одной капиллярной колонки 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 колонкой мешают определению бензола.

Примечание 2 – Указания по способу переключения колонок приведены в приложении А.

4 Реактивы и материалы

Все реактивы должны быть пригодными для проведения анализа.

4.1 Газ-носитель

Водород, гелий или азот, не содержащие углеводородов.

Предупреждение. 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 калибровочных проб

Примечание – Калибровочные смеси, как правило, состоят из бензола, растворителя и «внутреннего эталона».

4.2.1 Бензол

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

Предупреждение. Бензол является токсичным и канцерогенным веществом.

4.2.2 Растворитель

Не должен содержать ни бензол, ни «внутренний эталон»: можно использовать гептан.

4.3 «Внутренний эталон»

Если реактив используется в качестве «внутреннего эталона», то должно быть обеспечено, чтобы он не содержался в пробе.

Примечание – Предпочтительным «внутренним эталоном» является изобутилметилкетон [N 1)].

5 Оборудование

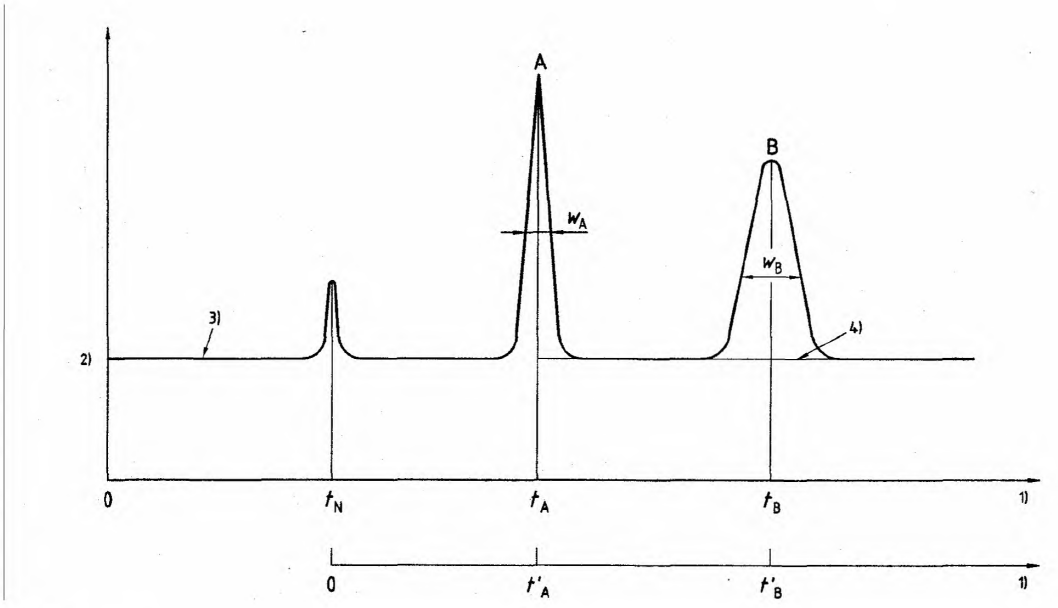
Используются обычные лабораторные и стеклянные принадлежности вместе со следующими испытательными приборами.

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 печами. Газовый хроматограф должен быть оснащен пламенно-ионизационным детектором (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.

[N 1)] 4-метилпентанон-2.



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

5.1.2 Две капиллярные колонки, каждая из которых внутри покрыта веществом различной полярности, таких размеров, что степень разделения пиков бензола и растворителя после элюирования из второй колонки составляет не менее 1. Степень разделения R пиков А и В (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.

5.1.3 Расходомер для газа-носителя

5.1.4 Самопишущее 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 до 100 мл, оснащенный герметизирующей резиновой пробкой, имеющей покрытие политетрафторэтиленом (ПТФЭ).

6 Отбор проб

Если не установлены другие требования, пробы отбирают по ИСО 3170 или ИСО 3171 и/или в соответствии с требованиями других стандартов, устанавливающих методы отбора проб бензинов.

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 Калибровка

Калибровочную пробу приготавливают смешиванием определенных масс бензола (4.2.1) и «внутреннего эталона» (4.3) с соответствующим растворителем (4.2.2).

Определенное количество приготовленной таким образом калибровочной пробы вводят в газовый хроматограф. Объем вводимой пробы 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 «внутреннего эталона». Калибровочный 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 калибровочной пробе, г;

A_2 – площадь пика «внутреннего эталона», мм^2;

A_1 – площадь пика бензола, мм^2;

m_2 – масса «внутреннего эталона» в калибровочной пробе, г.

7.3 Определение плотности

Плотность пробы g_s, кг/м^3, при 15 °С в соответствии с ИСО 3675 или ИСО 3838 или ЕН ИСО 12185 и округляют до 0,1 кг/м^3.

7.4 Подготовка пробы для испытания

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

7.4.2 Определенное количество «внутреннего эталона» (4.3) вносят в сосуд для проб. Сосуд для проб с содержимым и резиновой пробкой взвешивают с точностью до 0,1 мг, не укупоривая сосуд для проб. Масса «внутреннего эталона» 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 до 100 мл, вносят в сосуд для проб и сразу же его укупоривают резиновой пробкой. 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 «внутреннего эталона» m_{ST} в подготовленной для испытания пробе задают в массовых долях, выраженных в процентах. 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 Проверка газового хроматографа

При проверке газового хроматографа определяют время удерживания как бензола, так и «внутреннего эталона» (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

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

где f – калибровочный коэффициент для бензола;

A_3 – площадь пика бензола, мм^2;

m_4 – масса содержащегося в порции пробы (7.4.2) «внутреннего эталона», г;

A_4 – площадь пика «внутреннего эталона», мм^2.

8.2 Расчет объема бензола в порции пробы

Объем бензола V_1, мл, в порции пробы рассчитывают по следующей формуле

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

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

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

8.3 Расчет объема порции пробы

Объем порции пробы V_2, мл, рассчитывают по следующей формуле

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

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

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

8.4 Расчет содержания бензола в объемных долях в процентах

Содержание бензола в пробе Ø в объемных долях в процентах рассчитывают по формуле

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

где V_1 – объем бензола в порции пробы (8.2), мл;

V_2 – объем порции пробы (8.3), мл.

9 Представление результатов

Содержание бензола указывают в объемных долях в процентах *(% (V/V),* округленное до 0,1 % *(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 обычном 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 % *(V/V)*	Повторяемость (сходимость) % *(V/V)*	Воспроизводимость % *(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.

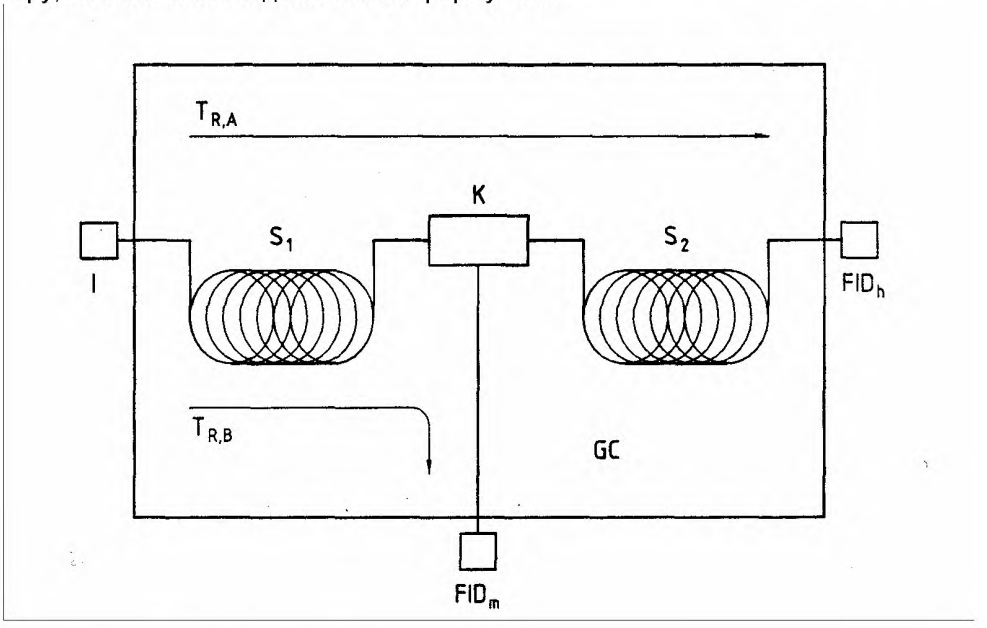
Приложение А
(справочное)

Указания по способу переключения колонок

А.1 Введение

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 потока. Центральное место системы – это соединительный узел, 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
S_1 – Разделительная капиллярная колонка (первая колонка)
S_2 – 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 (Flußschalt-Verfahren)

Приведенные ниже 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.

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[1] толщиной 0,4 мкм

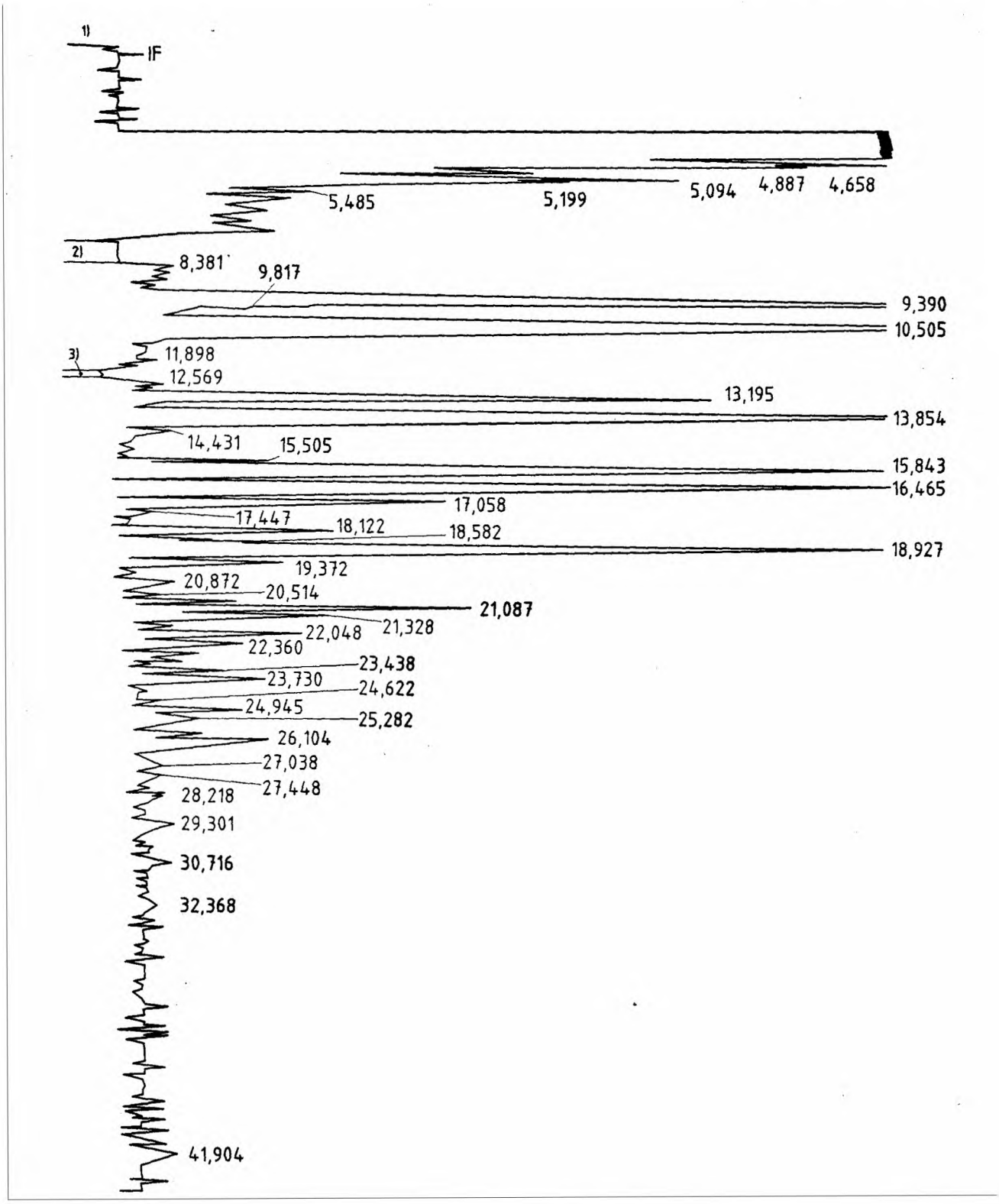
А.3 Газовые хроматограммы

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.

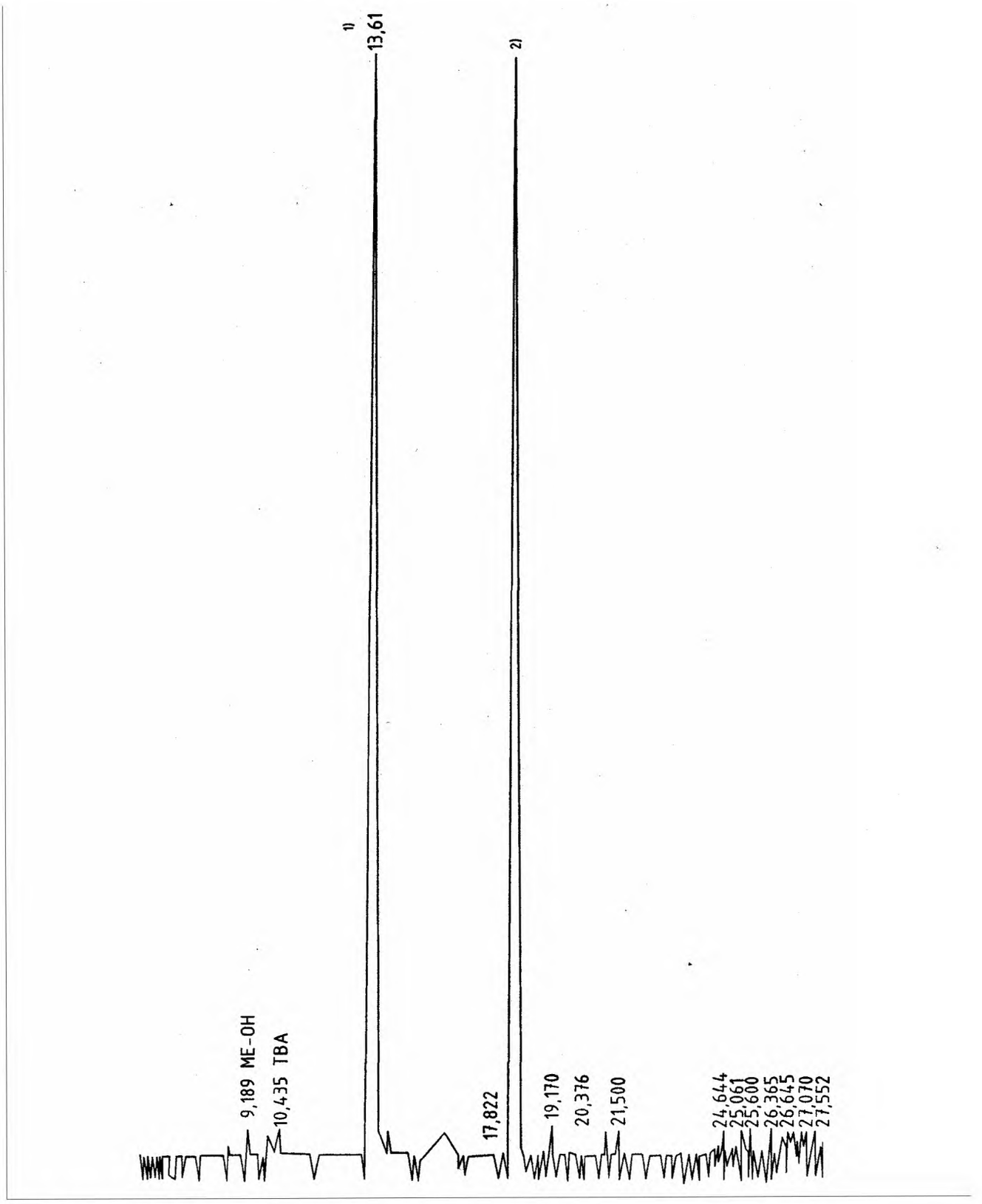
На рисунке А.3 показано разделение во второй колонке.

[1] OV1 – это пример пригодного стандартного продукта метилсиликон. Эта информация предназначена исключительно для ознакомления пользователей настоящего стандарта и не означает признания этого продукта со стороны СЕН.



1) Старт
2) Бензол
3) «Внутренний эталон»

Рисунок. А.2 – Хроматограмма, показывающая этап переключения колонок



1) Бензол
2) «Внутренний эталон»

Рисунок А.3 – Хроматограмма, показывающая разделение бензола и «внутреннего эталона»

Приложение В
(справочное)

Сведения о соответствии международных и европейского стандартов, на которые даны ссылки, государственным стандартам, принятым в качестве идентичных и модифицированного государственных стандартов

Обозначение и наименование международного (европейского) стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование государственного стандарта
ИСО 3170:2004 Нефтепродукты жидкие. Ручные методы отбора проб	IDT	СТБ ИСО 3170-2004 Нефтепродукты жидкие. Ручные методы отбора проб
ИСО 3171:1988 Нефтепродукты жидкие. Автоматический отбор проб из трубопроводов	MOD	ГОСТ 2517-85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб
ЕН ИСО 3675:1998 Нефть сырая и нефтепродукты жидкие. Лабораторное определение плотности. Метод с применением ареометра	IDT	СТБ ИСО 3675-2003 Нефть сырая и нефтепродукты. Метод определения плотности ареометром

Ответственный за выпуск И.А.Воробей

Сдано в набор 04.05.2005. Подписано в печать 30.05.2005. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Ариал. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 1,4 Уч.- изд. л. 0,47 Тираж экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение
НП РУП «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации (БелГИСС)»
Лицензия № 02330/0133084 от 30.04.2004.
220113, г. Минск, ул. Мележа, 3.

gost.e-ecolog.ru