ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ ЕН 237-2005

Нефтепродукты жидкие
БЕНЗИН
Определение малых концентраций свинца методом атомно-абсорбционной спектрометрии

Нафтапрадукты вадкія
БЕНЗІН
Вызначэнне малых канцэнтрацый свінцу метадам атамна-абсарбцыйнай спектраметрыі

(EN 237:2004, IDT)

Издание официальное

БЗ 4-2005



Госстандарт
Минск

gost.e-ecolog.ru

УДК 665.73.033.5:543.421(083.74) МКС 75.160.20 КП 03 IDT

Ключевые слова: нефтепродукты жидкие, топливо, анализ химический, определение содержания, свинец, метод атомно-абсорбционной спектрометрии

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 237:2004 «Flüssige Mineralölerzeugnisse. Ottokraftstoff. Bestimmung von niedrigen Bleigehalten durch Atomabsorptionsspektrometrie» (ЕН 237:2004 «Нефтепродукты жидкие. Бензин. Определение малых концентраций свинца методом атомно-абсорбционной спектрометрии»).

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 стандартов, на которые даны ссылки, государственным стандартам, принятым в качестве идентичного 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 Аппаратура 3
6 Отбор проб 3
7 Проведение испытаний 3
8 Обработка результатов 4
9 Представление результатов 4
10 Точность метода 5
11 Протокол испытания 5
Приложение А (справочное) Альтернативный метод 6
Библиография 7
Приложение В (справочное) Сведения о соответствии стандартов, на которые даны ссылки, государственным стандартам, принятым в качестве идентичного и модифицированного государственных стандартов 8

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Нефтепродукты жидкие
БЕНЗИН
Определение малых концентраций свинца методом атомно-абсорбционной спектрометрии

Нафтапрадукты вадкія
БЕНЗІН
Вызначэнне малых канцэнтрацый свінцу метадам атамна-абсарбцыйнай спектраметрыі

Liquid petroleum products.
Petrol
Determination of low lead concentrations by atomic absorption spectrometry

Дата введения 2005-11-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения общего содержания свинца в бензинах в диапазоне концентраций от 2,5 до 10 мг/л. Метод определения не зависит от вида алкильных соединений свинца.

Примечание 1 – В приложении А приведен альтернативный метод определения общего содержания свинца в диапазоне концентраций от 3,0 до 10,0 мг/л, который не обеспечивает высокую точность определения. Этот метод также не зависит от вида алкильных соединений свинца.

Примечание 2 – В настоящем стандарте обозначение (% V/V) применяется для выражения объемной 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 1042:1999 Посуда лабораторная стеклянная. Колбы мерные с одной меткой

ЕН ИСО 3170:2004 Нефтепродукты жидкие. Ручные методы отбора проб

ЕН ИСО 3171:1999 Нефтепродукты жидкие. Автоматический отбор проб из трубопроводов

ИСО 385-1:1984 Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

ИСО 648:1977 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой

Издание официальное

3 Сущность метода

Разбавленная в 10 раз (V/V) метилизобутилкетоном и обработанная йодом проба распыляется в ацетилено-воздушном пламени атомно-абсорбционного спектрометра. Экстинкция (поглощение) измеряется при длине волны 217,0 нм. Сравнение проводится с калибровочными растворами, содержание свинца в которых установлено.

Примечание – В приложении А приведен альтернативный метод определения общего содержания свинца, однако этот метод не обеспечивает высокую точность определения. Этот метод применяют в случае, если спектрометр при длине волны 217,0 нм недостаточно стабилен для получения правильных результатов.

4 Реактивы и материалы

Все реактивы должны быть пригодными для проведения анализа.

4.1 Воздух без примеси масла, под давлением в газовом баллоне или из компрессора.
4.2 Ацетилен под давлением в газовом баллоне.
Предупреждение – Сжатые газы должны храниться вне лаборатории.
4.3 Толуол
4.4 2,2,4-триметилпентан (изооктан)
4.5 Метилизобутилкетон (МИБК)
4.6 Смесь из 50 % (V/V) толуола и 50 % (V/V) изооктана
4.7 Аликват 336 (трикаприлметилхлорид аммония)

4.8 Раствор с объемной долей 10 % аликвата 336 в МИБК

100 мл (88,0 ± 0,1) г аликвата 336 растворяют в МИБК и доводят объем МИБК до 1 л.

4.9 Раствор с объемной долей 1 % аликвата 336 в МИБК

10 мл (8,8 ± 0,05) г аликвата 336 растворяют в МИБК и доводят объем МИБК до 1 л.

4.10 Йодный раствор

(3,0 ± 0,1) г сублимированного йода растворяют в толуоле и доводят объем толуолом до 100 мл.

4.11 Хлорид свинца ($PbCl_2$), степень чистоты которого составляет 99 % (m/m).

4.12 Концентрированный стандартный раствор свинца с (Pb) = 1000 мг/л

335,6 мг хлорида свинца (4.11), предварительно высушенного при температуре около 105 ^{0}C в течение не менее трех часов, помещают в мерную колбу вместимостью 250 мл (5.4) и растворяют в 200 мл раствора с объемной долей 10 % аликвата 336 в МИБК (4.8). Объем раствора доводят до метки раствором с объемной долей 10 % аликвата 336 в МИБК, хорошо перемешивают. Содержимое колбы переносят в бутылку из темного стекла, плотно укупоривают полиэтиленовой пробкой. Концентрированный стандартный раствор содержит 1000 мг/л свинца.

Примечание 1 – Концентрированный стандартный раствор свинца сохраняет стабильность в течение не менее 6 мес.

Примечание 2 – Можно приготовить раствор меньшего объема, например 100 мл. Однако приведенные в разделе 10 показатели точности были определены при применении мерных колб вместимостью 250 мл.

4.13 Разбавленный стандартный раствор свинца с (Pb) = 100 мг/л

С помощью пипетки (5.5) точно отбирают 25,0 мл концентрированного стандартного раствора свинца (4.12), помещают его в мерную колбу вместимостью 250 мл (5.4) и объем доводят до метки раствором с объемной долей 1 % аликвата в МИБК (4.9), хорошо перемешивают. Содержимое колбы переносят в бутылку из темного стекла, укупоривают полиэтиленовой пробкой. Разбавленный стандартный раствор содержит 100 мг/л свинца.

Примечание – Можно приготовить раствор меньшего объема, например 100 мл. Однако приведенные в разделе 10 показатели точности были определены при применении мерных колб вместимостью 250 мл.

4.14 Калибровочные растворы свинца (концентрацией свинца 2,5, 5,0, 7,5 и 10 мг/л)

С помощью пипетки (5.5) или микробюретки (5.3) в мерные колбы вместимостью 100 мл вносят точно отмеренные объемы 2,5, 5,0, 7,5 и 10 мл разбавленного стандартного раствора свинца (4.13). В каждую колбу добавляют 5 мл раствора с объемной долей 1 % аликвата в МИБК (4.9) и доводят объем до метки МИБК. Раствор хорошо перемешивают и мерные колбы укупоривают полиэтиленовой пробкой.

5 Аппаратура

Стеклянная лабораторная посуда, а также ниже перечисленное:

5.1 Пламенный атомно-абсорбционный спектрометр, предназначенный для измерений при длине волны 217,0 нм и оснащенный горелкой для ацетилено-воздушного пламени, пригодной для работы с органическими растворами.

Примечание – Следует обратить внимание на приведенный в приложении А альтернативный метод испытания, который применяется для измерений на длине волны 283,3 нм.

5.2 Лампа с полым катодом на свинец

5.3 Микробюретка вместимостью 10 мл, соответствующая требованиям ИСО 385-1 для класса А.

5.4 Мерные колбы вместимостью 50, 100, 250 мл и 1 л, соответствующие требованиям ИСО 1042 для класса А.

5.5 Пипетки с одной отметкой вместимостью 2, 5, 10, 20, 25 и 50 мл, соответствующие требованиям ИСО 648 для класса А, со всасывающей грушей.

5.6 Микропипетки вместимостью 100 мкл типа Eppendorf или аналогичные.

5.7 Весы аналитические с пределом допускаемой погрешности 0,1 мг

6 Отбор проб

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

7 Проведение испытаний

7.1 Общие положения

Объемы измеряют при фиксированной температуре T_x. В стандартном случае применяемую стеклянную мерную посуду калибруют при температуре 20 °С.

Рабочие калибровочные растворы, а также раствор пробы должны приготавливаться и использоваться в день проведения измерений.

7.2 Приготовление рабочих калибровочных растворов (концентрацией свинца 0,25, 0,50, 0,75 и 1,0 мг/л)

7.2.1 В мерную колбу вместимостью 50 мл, в которой содержится 30 мл МИБК, добавляют 5,0 мл калибровочного раствора с низким содержанием свинца (4.14). Затем добавляют 5,0 мл смеси толуола и изооктана (4.6). Эту процедуру повторяют для каждого калибровочного раствора с низким содержанием свинца (2,5, 5,0, 7,5 и 10,0 мг/л). В случае холостой пробы к 30 мл МИБК добавляют только 5,0 мл смеси толуола и изооктана.

7.2.2 Сразу после этого в колбы добавляют по 0,1 мл йодного раствора (4.10) с помощью микропипетки (5.6). Раствор тщательно перемешивают и выдерживают в течение не менее 1 мин для протекания реакции.

7.2.3 Добавляют 5 мл раствора с объемной долей 1 % аликвата в МИБК (4.9) и тщательно перемешивают.

7.2.4 Объем содержимого каждой колбы доводят до метки МИБК (4.5) и снова тщательно перемешивают.

7.3 Приготовление раствора пробы

7.3.1 Приблизительно 30 мл МИБК (4.5) помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл (5.4), затем с помощью пипетки (5.5) вносят 5,0 мл пробы и тщательно перемешивают.

7.3.2 Сразу после этого с помощью микропипетки (5.6) в колбу добавляют 0,1 мл йодного раствора (4.10). Раствор тщательно перемешивают и выдерживают в течение не менее 1 мин для протекания реакции.

7.3.3 Добавляют 5 мл раствора с объемной долей 1 % аликвата в МИБК (4.9) и тщательно перемешивают.

7.3.4 Объем содержимого колбы доводят до метки с МИБК (4.5) и снова тщательно перемешивают.

7.4 Подготовка к работе спектрометра

7.4.1 Лампу с полым катодом на свинец (5.2) помещают в спектрометр (5.1). Спектрометр включают до проведения измерения для достижения стабильного рабочего режима.

7.4.2 Ток лампы, коэффициент усиления и зазор устанавливают в соответствии с инструкцией к прибору. Длину волны настраивают в области 217,0 нм таким образом, чтобы была достигнута наибольшая интенсивность.

7.4.3 Устанавливают головку горелки для ацетилен-воздушной смеси и зажигают пламя.

7.4.4 Чистый МИБК впрыскивают и регулируют скорость потока ацетилена (4.2) и воздуха (4.1) таким образом, чтобы поддерживать пламя, которое испытывает дефицит топлива и имеет бледно-голубой цвет.

7.4.5 Затем впрыскивают чистый МИБК (4.5) для того, чтобы установить нулевое показание спектрометра.

7.4.6 Распыляют рабочий калибровочный раствор с массовой концентрацией свинца 1,0 мг/л и регулируют пламя таким образом, чтобы получить максимальный сигнал.

7.4.7 Для проведения дополнительного контроля нулевого показания впрыскивают чистый МИБК (4.5); для контроля линейности калибровки распыляют холостую пробу и рабочие калибровочные растворы (7.2).

7.5 Проведение испытания

Впрыскивают рабочие калибровочные растворы (7.2) и подготовленные растворы пробы (7.3) и регистрируют результаты экстинкции.

Примечание – Стабильность спектрометра контролируют после испытания каждых пяти проб, используя для этого калибровочный раствор с массовой концентрацией свинца 0,50 мг/л. В случае если получены значения концентрации свинца ниже 0,48 мг/л и выше 0,52 мг/л, необходимо вновь откалибровать прибор и повторить измерения для последних пяти проб.

8 Обработка результатов

Массовую концентрацию свинца в пробе ρ (Pb), мг/л, определяют по калибровочной кривой, отражающей зависимость значений экстинкций от концентрации свинца в калибровочных растворах. Современные спектрометры оснащены встроенными интеграторами, позволяющими получать результат измерения непосредственно без построения калибровочной кривой.

Массовую концентрацию свинца в пробе c (Pb),мг/л, рассчитывают по формуле

$$c\,(Pb) = 10 \times \rho\,(Pb) \times (1 + 0{,}0012\,(T_x - 15), \qquad (1)$$

где ρ (Pb) – определенная массовая концентрация свинца, мг/л;

T_x – температура, при которой проведено определение, ^{0}C.

Примечание – Поправочный коэффициент на ^{0}C при 15 ^{0}C равен для карбюраторного топлива 0,0011 и для авиационного топлива 0,0013. В качестве компромиссного решения для приведенной выше формулы выбрано значение коэффициента, равное 0,0012. Данное значение соответствует среднему значению коэффициента для групп 3 и 4 таблицы 7 (сокращенной таблицы поправок объема) [1].

9 Представление результатов

Содержание свинца выражается как массовая концентрация в миллиграммах на литр, значение которой округлено до 0,1 мг/л.

Примечание 1 – Для получения результата в граммах на литр определенное значение следует разделить на 1000.

Примечание 2 – Эти требования распространяются и на приведенный в приложении А альтернативный метод.

10 Точность метода

10.1 Общие требования

Показания точности метода основываются на результатах испытаний, проверенных в 11 лабораториях. В результате этих испытаний среднее значение 5.0 мг/л было определено как среднее содержание свинца. Вероятность изменения показателей точности при изменении содержания свинца в растворе минимальна.

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

Массовая концентрация свинца в пробе, мг/л	Повторяемость (сходимость), мг/л	Воспроизводимость, мг/л
2,5 – 10	0,12	0,62

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) используемый метод (основной или альтернативный метод согласно приложению А).
e) представление результатов (раздел 9);
f) любое отклонение от установленного метода испытаний;
g) дату проведения испытаний.

Приложение А
(справочное)

Альтернативный метод

В случае если спектрометр при длине волны 217,0 нм недостаточно стабилен, для получения результатов определений с точностью, соответствующей требованиям ЕН 237, для бензинов можно применять альтернативный метод определения общего содержания свинца в диапазоне концентраций от 3 до 10 мг/л. Этот метод также не зависит от вида алкильных соединений свинца.

Отличия альтернативного метода от изложенного в стандарте:

– пробу разбавляют в 5 раз (V/V) МИБК, обрабатывают йодным раствором и впрыскивают в воздушно-ацетиленовую смесь атомно-абсорбционного спектрометра. Экстинкция измеряется при длине волны 283,3 нм и сравнивается с экстинкцией калибровочных растворов с известным содержанием свинца;

– атомно-абсорбционный спектрометр должен позволять проводить измерения при длине волны 283,3 нм;

– калибровочные растворы (с массовой концентрацией свинца 0,50, 1,0, 1,5 и 2,0 мг/л) приготавливают следующим образом:

– в мерную колбу вместимостью 50 мл, содержащую 10 мл МИБК (4.5), вносят 10 мл калибровочного раствора с низкой концентрацией свинца (4.14), добавляют 10 мл смеси толуола с изооктаном (4.6). Эту процедуру повторяют для каждого калибровочного раствора с низким содержанием свинца (2,5, 5,0, 7,5 и 10 мг/л). Для приготовления холостой пробы к 10 мл МИБК добавляют 10 мл смеси толуола с изооктаном;

– сразу после этого в колбы добавляют по 0,2 мл йодного раствора (4.10) с помощью микропипетки (5.6). Раствор тщательно перемешивают и выдерживают в течение не менее 1 мин для протекания реакции;

– добавляют 10 мл раствора с объемной долей 1 % аликвата 336 в МИБК (4.9) и тщательно перемешивают;

– объем содержимого каждой колбы доводят до метки МИБК (4.5) и снова тщательно перемешивают;

– раствор пробы приготавливают следующим образом:

– в мерную колбу вместимостью 50 мл (5.4) вносят приблизительно 10 мл МИБК (4.5), затем 10 мл пробы с помощью пипетки (5.5) и тщательно перемешивают;

– сразу после этого в колбу добавляют 0,2 мл йодного раствора (4.10) с помощью микропипетки (5.6). Раствор тщательно перемешивают и выдерживают в течение не менее 1 мин для протекания реакции;

– добавляют 10 мл раствора с объемной долей 1 % аликвата в МИБК (4.9) и тщательно перемешивают;

– объем содержимого каждой колбы доводят до метки МИБК и снова тщательно перемешивают;

– для контроля эксплуатационных характеристик спектрометра при длине волны 283,3 нм и достижения максимальной чувствительности необходимо применять калибровочный раствор с массовой концентрацией свинца 2,0 мг/л.

– для контроля стабильности спектрометра необходимо после испытания каждых пяти проб проводить измерение калибровочного раствора с массовой концентрацией свинца 1,0 мг/л. В случае если получены значения ниже 0,96 мг/л и выше 1,04 мг/л, необходимо вновь откалибровать прибор и повторить измерения для последних пяти проб;

– содержание свинца в пробе с (Pb), мг/л, рассчитывают по следующей формуле

$$c\,(Pb) = 5 \times \rho\,(Pb) \times (1 + 0{,}0012\,(T_x - 15), \qquad (A.1)$$

где ρ (Pb) – определенная массовая концентрация свинца, мл/л;

T_x – температура, при которой проведено определение, ^{0}C;

– показатели точности, приведенные в таблице А1, основываются на результатах испытаний, которые были проведены в 11 лабораториях. В результате этих испытаний среднее значение 5,0 мг/л было определено как среднее содержание свинца. Вероятность изменения показателей точности при изменении содержания свинца в растворе минимальна.

Таблица А1 – Повторяемость (сходимость) и воспроизводимость

Массовая концентрация свинца в пробе, мг/л	Повторяемость (сходимость), мг/л	Воспроизводимость, мг/л
3 – 10	0,08	1,4

Библиография

[1] ASTM D 1250:2004 Standard Guide for Use of the Petroleum Measurement Tables (Стандартное руководство по использованию таблиц измерения нефти)

Приложение В
(справочное)

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

Обозначение и наименование европейского стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование государственного стандарта
ЕН ИСО 3170:2004 Нефтепродукты жидкие. Ручные методы отбора проб	IDT	СТБ ИСО 3170-2004 Нефтепродукты жидкие. Ручные методы отбора проб
ЕН ИСО 3171:1999 Нефтепродукты жидкие. Автоматический отбор проб из трубопроводов	MOD	ГОСТ 2517-85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб

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. 1,16 Уч.- изд. л. 0,45 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