ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 57033— 2016

НЕФТЕПРОДУКТЫ ЖИДКИЕ

Определение следовых количеств хлоридов, фторидов и бромидов методом ионной хроматографии со сжиганием образца (CIC)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт стандартизации материалов и технологий» (ФГУП «ВНИИ СМТ») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31 августа 2016 г. № 989-ст

4 Настоящий стандарт идентичен стандарту UOP 991-13 «Следовые количества хлоридов, фторидов, бромидов в жидких органических веществах с помощью ионной хроматографии со сжиганием (CIC)» [UOP 991-13 «Trace chloride, fluoride, and bromide in liquid organics by combustion ion chromatography (CIC)», IDT].

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (пункт 3.5).

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

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте федерального органа исполнительной власти в сфере стандартизации в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2016

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 Сущность метода 1
4 Аппаратура 2
5 Реактивы и материалы 2
6 Проведение испытаний 3
7 Вычисления 10
8 Прецизионность 11
9 Продолжительность анализа 12
10 Предлагаемые поставщики 12
Приложение А (обязательное) Программы сжигания 13
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных стандартов национальным стандартам Российской Федерации и межгосударственным стандартам 15

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НЕФТЕПРОДУКТЫ ЖИДКИЕ

Определение следовых количеств хлоридов, фторидов и бромидов методом ионной хроматографии со сжиганием образца (CIC)

Liquid petroleum products. Determination of trace chlorides, fluorides, and bromides by ion chromatography with sample combustion method (CIC)

Дата введения — 2017—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения следовых количеств хлоридов, фторидов и бромидов в жидких нефтепродуктах методом ионной хроматографии со сжиганием образца (CIC) с нижним пределом определения 0,1 мг/кг (ppm) для фторидов и хлоридов и 0,2 мг/кг — для бромидов.

Предупреждение — Пользователь стандарта несет ответственность за обеспечение соответствующих мер безопасности и определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием. Необходимо соблюдать соответствующие процедуры по охране труда и технике безопасности при пользовании настоящим стандартом. Нарушение порядка выполнения процедур, установленных в настоящем стандарте, может быть опасным. Для выбора соответствующих средств индивидуальной защиты (PPE) необходимо использовать паспорта безопасности (MSDS) или экспериментальные паспорта безопасности (EMSDS) всех материалов, используемых в настоящем стандарте.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие документы:

Instruction manual for automatic quick furnace, model AQF-2100H (Инструкция по эксплуатации автоматической быстродействующей печи, модель AQF-2100H)*

UOP 999, Precision statements in UOP methods (UOP 999, Прецизионность методов UOP)**

3 Сущность метода

В кварцевую лодочку вводят воспроизводимый объем образца. Помещают лодочку в многопозиционную горизонтальную печь с контролируемыми температурой и влажностью. Затем образец пирогидролитически сжигают в обогащенной кислородом среде. Галогены, содержащиеся в образце, превращаются в галогеноводороды и газообразные галогены. Затем полученные газы поглощают водным раствором постоянного объема. Аликвота раствора вводится в ионный хроматограф (IC), в котором хлориды, фториды и бромиды разделяются на анионнообменнике и измеряются кондуктометрическим детектором с подавлением ионов. Для количественного определения используются внешние стандарты.

* Доступна на сайте gost.e-ecolog.ru

** Стандарты UOP можно получить в ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States, на сайте ASTM gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru) факсу 610-832-9555 или телефону 610-832-95805.

4 Аппаратура

Для удобства пользователей настоящего стандарта в скобках приведены ссылки на каталожные номера и наименования изготовителей аппаратуры. Можно использовать оборудование других изготовителей.

Полумикровесы с пределом взвешивания 220 г и точностью до 0,00001 г при взвешивании 81 г.

Хроматографическая аналитическая колонка IonPac AS11-HC длиной 250 мм, внутренним диаметром 4 мм (Dionex, Thermo Fisher, каталожный номер 052960).

Система сжигания, оснащенная печью AQF-2100H (горизонтальная печь HF-210), модулем адсорбции газа GA-210, автоматическим модулем управления лодочкой ABC-210, автоматическим дозатором (автосамплером) жидких проб ASC-250L и программным обеспечением AQF (COSA Instrument Corp.). Также пригодны новые модели данного изготовителя.

Система деионизированной воды — система наночистки воды с анализатором общего количества органического углерода (Thermo Fisher, VWR, каталожный номер 47729-610).

Цифровой сухой нагревательный блок, 2 блока мощностью 120 В, 50/60 Гц, 210 Вт (VWR, каталожный номер 12621-088). Нагревательные блоки с отверстиями для виал диаметром 15 и 28 мм (каталожные номера 12621-126 и 12621-138 соответственно).

Мерная колба вместимостью 1 дм^3 из боросиликатного стекла класса А (VWR, каталожный номер 89090-280).

Ионный хроматограф, оснащенный насосом, краном-дозатором/автосамплером, генератором элюента — предколонкой с непрерывной регенерацией элюэнта, подавителем, кондуктометрическим детектором, компьютером и программным обеспечением Chromeleon (Dionex, Thermo Fisher, модель ICS-2100).

Муфельная печь, обеспечивающая поддержание температуры 800 °С (компактная настольная муфельная печь Barnstead/Thermolyne, Thermo Scientific, VWR, каталожный номер 30631-230).

Одноканальный пипеточный дозатор Eppendorf переменного объема 100–1000 мл (VWR, каталожный номер 53511-582).

Лабораторный холодильник во взрывобезопасном исполнении для хранения легковоспламеняющихся веществ (Fisher Scientific, каталожный номер 97-950).

Двухступенчатый регулятор скорости потока аргона высокой чистоты с диапазоном подачи давления 30–700 кПа (4–100 фунтов на квадратный дюйм) (Matheson Tri-Gas, модель 3122-590).

Двухступенчатый регулятор скорости потока кислорода высокой чистоты с диапазоном подачи давления 30–700 кПа (4–100 фунтов на квадратный дюйм), очищенный для работы с кислородом (Matheson Tri-Gas, модель 3810-540).

Ультразвуковая баня (Electron Microscopy Sciences, модель 2 510-M, VWR, каталожный номер 100501-412).

Цифровой вихревой смеситель, 120 В, 50/60Гц, 75Вт (VWR, каталожный номер 14005-824).

5 Реактивы и материалы

Для удобства пользователей настоящего стандарта в скобках приведены ссылки на номера каталогов и наименования изготовителей. Можно использовать реактивы и материалы других изготовителей. Ссылки на воду означают деионизированную и дистиллированную воду, обработанную для получения ионночистой воды с удельным сопротивлением 18,2 МОм·см, не содержащей органических веществ (менее 1 ppm).

Ацетон чистотой более 99,9 % (B&J Brand, VWR, каталожный номер BJ010).

Адсорбционная трубка вместимостью 10 мл [COSA Instrument Corp., каталожный номер MC25000 (заменяемый)].

Аргон чистотой 99,999 %.

Шаровой шарнир с U-образной трубкой [COSA Instrument Corp., каталожный номер MC28017 (заменяемый)].

4'-Бромацетанилид чистотой 98 % (Sigma-Aldrich, каталожный номер 161659).

4-Фторбензойная кислота чистотой не менее 99 % (Sigma-Aldrich, каталожный номер 418846).

Перчатки одноразовые нитриловые (VWR, каталожный номер 40101) или хлопчатобумажные (VWR, каталожный номер 32935-460).

Сосуды для подготовки образцов вместимостью 4 унции с широким горлом и крышками с тефлоновым^{TM} покрытием (VWR, каталожный номер 89044-078).

Метанол чистотой более 99,9 % (B&J Brand, VWR, каталожный номер BJ230).

Кислород чистотой 99,999 %.

Пипетка Пастера одноразовая длиной 146 мм из боросиликатного стекла (Fisher Scientific, каталожный номер 13-678-20A).

Пипетка с грушей вместимостью 1 мл (Fisher Scientific, каталожный номер 13-678-9A).

Наконечники для пипеточного дозатора Eppendorf вместимостью 50–1000 мкл (Eppendorf epTIPS, VWR, каталожный номер 47745-108).

Картридж для генерирования гидроксида калия (RFIC EluGen, EGC II KOH, Dionex, Thermo Fisher, каталожный номер 058900).

Пиролизные трубки, внутренняя и наружная [COSA Instrument Corp., каталожные номера AQ3QPN (внутренняя трубка с широким фланцевым соединением), FN2QPG (наружная), набор MC28002 (заменяемые)].

Мембрана (септа) для ввода образца, используемая с устройством автоматического управления лодочкой (COSA Instrument Corp., каталожный номер MC15652).

Газонепроницаемый микрошприц вместимостью 100 мкл (SGE, COSA Instrument Corp., каталожный номер MC18530), требуется два микрошприца.

Толуол чистотой более 99,8 % (B&J Brand, VWR, каталожный номер BJ347).

2,4,6-Трихлорфенол чистотой 98 % (Sigma-Aldrich, каталожный номер 156515).

Кварцевая лодочка для проб (COSA Instrument Corp., каталожный номер MC06280).

Тонкая кварцевая шерсть, 10 г (COSA Instrument Corp., каталожный номер MC06175).

Виалы вместимостью 4 мл для использования с автосамплером для ввода жидких проб COSA ALS (VWR, каталожный номер 66030-480).

Виалы для образцов на 4 драхмы (1 драхма=3,696 мл) (Kimble, Fisher Scientific, каталожный номер 03-339-10H) с черными крышками Qorpack с полимерным конусным уплотнением Polyseal (VWR, каталожный номер 02-883-5G).

Виалы для образцов вместимостью 40 мл (I-Chem сертифицированная серия 300, VWR, каталожный номер IRC336-0040).

Вода деионизированная и обработанная в системе наночистки воды для получения ионночистой воды с удельным сопротивлением 18,2 МОм·см, не содержащая органических веществ (менее 1 ppm), с анализатором общего содержания органического углерода Thermo Fisher.

6 Проведение испытаний

Аналитик должен знать общие лабораторные приемы, правила безопасности при обращении с кислородом и легковоспламеняющимися органическими веществами, методику ионной хроматографии со сжиганием (CIC) и используемое оборудование. Использованные реактивы, материалы и пробы утилизируют экологически безопасным способом в соответствии с установленными правилами.

6.1 Подготовка аппаратуры

Подробности процедуры приведены для системы сжигания COSA AQF-2100H. Для другой модели аппаратуры от COSA Instrument или другого изготовителя процедура аналогична. Следуют инструкциям, прилагаемым к используемой аппаратуре.

6.1.1 Подготовка аппаратуры для сжигания

6.1.1.1 Собирают и проверяют все компоненты системы сжигания согласно спецификациям изготовителя.

6.1.1.2 Перед установкой трубки в печь помещают кварцевую шерсть в конец пиролизной трубки, соблюдая следующие требования. Не подключают шаровой шарнир GA-210 к AQF-2100H.

6.1.1.2.1 Не касаются руками пиролизной трубки или кварцевой шерсти, так как кожный жир может способствовать расстекловыванию. Используют перчатки или пинцет.

6.1.1.2.2 Заполняют кварцевой шерстью 3–4 мм пиролизной трубки от конца шарового шарнира.

6.1.1.2.3 Кварцевую вату (шерсть) используют в качестве фильтра для предотвращения попадания кокса в адсорбционный модуль.

6.1.1.2.4 Со временем кварцевая шерсть в пиролизной трубке будет расстекловываться. В этом случае заменяют кварцевую шерсть.

6.1.1.2.5 Раз в несколько месяцев проверяют пиролизную трубку на наличие расстекловывания, признаком которого является белый цвет трубки. Такие участки трубки становятся хрупкими и

трескаются, что приводит к механическому разрушению. Если произошло расстекловывание, проверяют расстеклованную область на наличие трещин. Заменяют трубку при наличии признаков трещин.

6.1.1.2.6 Периодичность проверок при техническом обслуживании приведена в руководстве по эксплуатации (см. пункт 6-1-2 раздела HF-210).

6.1.1.3 Плотно заполняют кварцевую лодочку кварцевой шерстью вровень с верхом лодочки.

6.1.1.3.1 Со временем кварцевая шерсть расстекловывается. Если это произошло, заменяют кварцевую шерсть в кварцевой лодочке.

6.1.1.3.2 Проверяют кварцевую лодочку на наличие расстекловывания. Заменяют лодочку при обнаружении расстеклованной области.

6.1.1.4 Включают все модули и подачу газов. Включают нагреватель печи. Используют рабочие параметры, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 — Параметры HF-210

Параметр	Значение
Температура на входе, °С	730
Температура на выходе, °С	1050
Скорость потока аргона, мл/мин	200
Скорость потока кислорода, мл/мин	400
Время замены аргона, с	30
Время включения клапана переключения, с	1
Время переключения клапана с Ar на O_2, с	10
Время переключения клапана с O_2 на Ar, с	10

6.1.1.5 Входят в программу AQF и подключаются к модулям, необходимым для работы. Используют указанные ниже опции (модуль ABC-210 всегда будет активным):

a) ASC-250L, GA-210, HF-210, PC

Модули применяют для анализа образцов и стандартов при использовании процедуры «Ввод жидкости».

b) ASC-250L, HF-210, PC

Модули применяют для контроля программ сжигания при использовании процедуры «Ввод жидкости».

c) GA-210, HF-210, PC

Модули применяют для анализа образцов и стандартов при использовании процедуры «Ввод нагретой пробы».

d) HF-210, PC

Модуль применяют для тестирования программ сжигания при использовании процедуры «Ввод нагретой пробы».

6.1.1.6 При достижении заданной температуры всплывающее окно в программе AQF сообщит аналитику о необходимости включения водяного насоса. Устанавливают значение скорости потока воды на цифру 2 для анализа проб в диапазоне концентраций галогенидов от 0,1 до 10 мг/кг.

6.1.1.6.1 Для проб с более высокими концентрациями можно заменить адсорбционную трубку вместимостью 10 мл на трубку вместимостью 20 мл, а также поднять датчик уровня жидкости и увеличить объем поглощающего раствора до соответствующего уровня по таблице 4-4 раздела GA-210 руководства по эксплуатации.

6.1.1.6.1.1 В таблице 4-4 руководства по эксплуатации приведен объем при каждой позиции лазерного датчика уровня, а также максимальный объем поглощающего раствора.

6.1.1.6.1.2 Стандарты и образцы анализируют при одинаковых параметрах поглощающего раствора.

6.1.1.6.1.3 Увеличение объема поглощающего раствора снижает отклик каждого анализируемого вещества.

6.1.1.7 Определяют правильную программу сжигания для каждой пробы (см. приложение А).

6.1.1.8 Перед проведением анализа прокаливают кварцевую лодочку (см. приложение А).

Рекомендуется прокалить лодочку перед выполнением процедур по 6.1.1.9 не менее пяти раз.

6.1.1.9 Подсоединяют шаровой шарнир GA-210 к AQF-2100H.

6.1.2 Подготовка хроматографической системы

6.1.2.1 Собирают и проверяют все детали ионной хроматографической системы (IC) согласно спецификациям изготовителя.

6.1.2.2 Устанавливают аналитическую колонку и подавитель (настроенный в режиме рециркуляции).

6.1.2.3 Включают IC и устанавливают рекомендуемые условия хроматографирования в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2 — Рекомендуемые условия хроматографирования

Параметр	Значение
Аналитическая колонка	Dionex IonPac AS11-HC
Подавитель	Dionex ASRS 300 (4 мм)
Ток подавителя, мА	81
Подвижная фаза	Раствор KOH 27 мМ
Скорость потока подвижной фазы, мл/мин	1,2
Температура колонки, °С	30
Фоновый сигнал, мкСм, не более	1
Продолжительность анализа, мин	12
Петлевой дозатор, мкл	25

6.1.2.4 Позволяют IC прийти в равновесие. Типичная фоновая проводимость должна быть не более 1 мкСм.

6.1.2.4.1 Если фоновая проводимость выше 1 мкСм, заменяют источник деионизированной воды или проверяют работоспособность подавителя.

6.2 Обмен данными между IC и программным обеспечением AQF

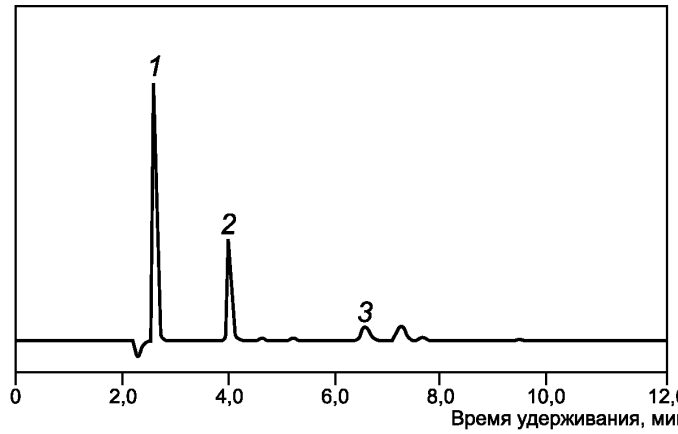
Программы AQF и Chromeleon непосредственно не сообщаются друг с другом. Программа AQF инициирует ввод пробы в IC по контролируемым по времени событиям.

Устанавливают на вкладке элементов параметров анализа в программном обеспечении AQF время, равное или большее, чем время анализа. Это будет обеспечивать условие, что во время выполнения анализа образца аппаратом не будет введен образец в IC. Регулируют замыкание контактов таким образом, чтобы для начала испытания каждого образца сигнал передавался IC сразу после заполнения аппаратом для сжигания петлевого дозатора. Такие соединения устанавливают при монтаже аппаратуры.

6.3 Рабочие условия

В таблице 1 приведены параметры AQF для анализа. Эти параметры не должны меняться. Метод редактирования программ сжигания и программ автосамплера приведен в приложении А.

Для удобства пользователя метода в таблице 2 приведены рекомендуемые рабочие условия хроматографирования. Можно использовать другие условия хроматографирования, обеспечивающие требуемую чувствительность и хроматографическое разделение, эквивалентные приведенным на типовой хроматограмме (см. рисунок 1).



1 — фторид; *2* — хлорид; *3* — бромид

Рисунок 1 — Типовая хроматограмма

Для обеспечения постоянного объема поглощающего раствора в GA-210 используют датчик уровня жидкости. Для образцов с содержанием галогенидов от 0,1 до 100 мг/кг в адсорбционной трубке вместимостью 10 мл устанавливают датчик объема жидкости на низкий уровень и используют 5 мл поглощающего раствора.

Для образцов с более высоким содержанием галогенидов может потребоваться заменить адсорбционную трубку вместимостью 10 мл на трубку вместимостью 20 мл, а также поднять датчик уровня жидкости и увеличить объем поглощающего раствора.

6.4 Калибровка

Для определения отклика прибора на каждое анализируемое вещество используют калибровочные коэффициенты. Отклик детектора измеряют в единицах проводимости — микросименсах (мкСм). Отклик детектора пропорционален концентрации ионов и подвижности каждого типа присутствующего вещества при измерении кондуктометрическим детектором. Выполняют калибровку с внешним стандартом, используя смеси и процедуры, приведенные ниже. Калибровку прибора с использованием калибровочных стандартов выполняют ежедневно при анализе проб. Срок хранения исходных растворов в холодильнике — не более 6 мес. Срок хранения калибровочных стандартов — не более 1 мес.

6.5 Анализ толуола или пустой лодочки

Проводят анализ толуола, используемого в качестве растворителя для калибровочных растворов и образцов, для проверки на загрязнение хлоридами.

6.5.1 Запускают процесс сжигания и IC с пустой лодочкой для образца по программе сжигания стандартных растворов и/или образцов.

6.5.2 Идентифицируют и определяют площадь интересующих пиков (см. рисунок 1).

6.5.2.1 Используют такое же число анализов пустой лодочки, которое будут использовать при анализе стандартных калибровочных растворов.

6.5.3 Если площади пиков фонового сигнала для анализируемых веществ, превышают 0,01 мкСм/мин, прокаливают лодочку пять раз и повторно анализируют лодочку с введенной холостой пробой. Если фоновый сигнал по-прежнему высок, удаляют старую кварцевую лодочку и заменяют ее новой кварцевой лодочкой с кварцевой шерстью. Предварительно прокаливают лодочку пять раз и возвращаются к выполнению процедур по 6.5.1.

6.5.4 Заполняют виалу автосамплера толуолом, который будут использовать для приготовления калибровочных растворов и/или разбавления проб.

6.5.5 Вводят 80 мкл толуола и запускают процедуры сжигания и IC по программе сжигания стандартных растворов.

Используют такое же число вводов холостой пробы толуола, которое будет использовано при анализе стандартных калибровочных растворов.

6.5.6 Идентифицируют и определяют площадь интересующих пиков.

6.5.7 Фоновый сигнал для толуола должен быть приблизительно равен фоновому сигналу для пустой лодочки. При использовании толуола из новой бутылки от рекомендованного поставщика, как правило, получают низкий фоновый сигнал. Если фоновый сигнал для толуола более чем на 25 % выше фонового сигнала для пустой лодочки, толуол может быть загрязнен. В этом случае повторяют процедуры по 6.5.4–6.5.6, используя толуол из новой бутылки.

6.6 Приготовление стандартных растворов

Для каждого компонента готовят индивидуальный исходный раствор. Альтернативно можно использовать готовые индивидуальные исходные растворы, приобретенные у AccuStandard или других надежных поставщиков. Стандартные растворы должны «брать в вилку» диапазон содержания галогенидов в пробах. При необходимости можно приготовить стандартные растворы с более высоким содержанием галогенидов.

6.6.1 Взвешивают в сосуде вместимостью 4 унции (0,100 ± 0,001) г 4'-бромацетанилида с точностью до 0,00001 г. Добавляют (36 ± 1) г толуола и повторно взвешивают с точностью до 0,0001 г. Регистрируют массу. Закрывают раствор крышкой и помещают в ультразвуковую баню для растворения. Маркируют сосуд: «Исходный стандартный раствор бромида».

6.6.2 Взвешивают в сосуде вместимостью 4 унции (0,100 ± 0,001) г 2,4,6-трихлорфенола с точностью до 0,00001 г. Добавляют (52 ± 1) г толуола и повторно взвешивают с точностью до 0,0001 г. Закрывают раствор крышкой и помещают в ультразвуковую баню для растворения. Регистрируют массу. Маркируют сосуд: «Стандартный исходный раствор хлорида».

6.6.3 Взвешивают в сосуде вместимостью 4 унции (0,200 ± 0,001) г 4-фторбензойной кислоты с точностью до 0,00001 г. Добавляют (13 ± 1) г метанола и повторно взвешивают с точностью до 0,0001 г. Закрывают раствор крышкой и помещают в ультразвуковую баню для растворения. Добавляют 13 г толуола и снова взвешивают с точностью до 0,0001 г. Перемешивают встряхиванием. Регистрируют массу. Маркируют сосуд: «Стандартный исходный раствор фторида».

6.6.4 Вычисляют содержание каждого аналита в каждом исходном стандартном растворе A, мг/кг, с точностью до трех значащих цифр по формуле

$$A = \frac{10^6 BCD}{E}, \quad (1)$$

где B — масса вещества в стандартном исходном растворе, г;

C — массовая доля аналита в чистом веществе в десятичной форме (см. таблицу 3);

D — чистота вещества в десятичной форме (см. таблицу 3);

E — общая масса стандартного исходного раствора, г;

10^6 — коэффициент пересчета в миллиграммы на килограмм.

Таблица 3 — Содержание аналита в веществе

Наименование вещества	Аналит	Массовая доля аналита в чистом веществе	Чистота вещества*
4-Фторбензойная кислота	Фторид	0,136	0,990
2,4,6-Трихлорфенол	Хлорид	0,539	0,980
4'-Бромацетанилид	Бромид	0,373	0,980
* Записывают по сертификату изготовителя продукта.			

6.6.5 Взвешивают в виале вместимостью 40 мл по (0,200 ± 0,001) г каждого стандартного исходного раствора с точностью до 0,00001 г. Добавляют (20 ± 1) г толуола и повторно взвешивают с точностью до 0,0001 г. Закрывают виалу крышкой и перемешивают в вихревой мешалке приблизительно 30 с. Маркируют флакон: «Стандартная калибровочная смесь».

6.6.6 Вычисляют содержание каждого аналита в стандартной калибровочной смеси F, мг/кг, с точностью до трех значащих цифр по формуле

$$F = \frac{AG}{H}, \quad (2)$$

где A — содержание аналита в каждом стандартном исходном растворе, вычисленное по формуле (1), мг/кг;

G — масса аликвоты стандартного исходного раствора, г;

H — общая масса стандартной калибровочной смеси, г.

6.6.7 Готовят стандартный раствор № 1 из стандартной калибровочной смеси. Взвешивают (0,200 ± 0,001) г стандартной калибровочной смеси с точностью до 0,00001 г в виалу вместимостью 40 мл. Добавляют (20 ± 1) г толуола и повторно взвешивают с точностью до 0,0001 г. Закрывают виалу крышкой и перемешивают в вихревой мешалке приблизительно 30 с. Маркируют виалу: «Стандартный калибровочный раствор 0,1 ppm». Стандартный раствор № 1 содержит номинально 0,1 мг/кг каждого аналита.

6.6.8 Готовят стандартный раствор № 2 из стандартной калибровочной смеси. Взвешивают (0,500 ± 0,001) г стандартной калибровочной смеси с точностью до 0,00001 г в виалу вместимостью 40 мл. Добавляют (20 ± 1) г толуола и повторно взвешивают с точностью до 0,0001 г. Закрывают виалу крышкой и перемешивают в вихревой мешалке приблизительно 30 с. Маркируют виалу: «Стандартный калибровочный раствор 0,25 ppm». Стандартный раствор № 2 содержит номинально 0,25 мг/кг каждого аналита.

6.6.9 Готовят стандартный раствор № 3 из стандартной калибровочной смеси. Взвешивают (1,000 ± 0,001) г стандартной калибровочной смеси с точностью до 0,00001 г в виале вместимостью 40 мл. Добавляют (20 ± 1) г толуола и повторно взвешивают с точностью до 0,0001 г. Закрывают виалу крышкой и перемешивают в вихревой мешалке приблизительно 30 с. Маркируют виалу: «Стандартный калибровочный раствор 0,5 ppm». Стандартный раствор № 3 содержит номинально 0,5 мг/кг каждого аналита.

6.6.10 Готовят стандартный раствор № 4 из стандартной калибровочной смеси. Взвешивают (2,000 ± 0,001) г стандартной калибровочной смеси с точностью до 0,00001 г в виале вместимостью 40 мл. Добавляют (20 ± 1) г толуола и повторно взвешивают с точностью до 0,0001 г. Закрывают виалу крышкой и перемешивают в вихревой мешалке приблизительно 30 с. Маркируют виалу: «Стандартный калибровочный раствор 1,0 ppm». Стандартный раствор № 4 содержит номинально 1,0 мг/кг каждого аналита.

Если ожидаемое содержание аналитов в пробах превышает 5 мг/кг, готовят стандарты с приблизительно соответствующей концентрацией аналогичным способом. Если ожидаемое содержание аналитов в пробах превышает 100 мг/кг, количественно разбавляют пробы перед анализом.

6.6.11 Вычисляют содержание каждого аналита в стандартных калибровочных растворах каждого уровня L, мг/кг, с точностью до трех значащих цифр по формуле

$$L = \frac{FJ}{K}, \quad (3)$$

где F — содержание каждого аналита в стандартной калибровочной смеси, вычисленное по формуле (2), мг/кг;

J — масса аликвоты стандартной калибровочной смеси, г;

K — общая масса стандартного калибровочного раствора, г.

6.7 Поправка на плотность

Вычисления выполняют на основе масс введенного образца и калибровочного стандартного раствора. Для определения масс введенного образца и калибровочного стандартного раствора выполняют нижеследующие процедуры. Результаты измерений добавляются в файл последовательности анализа, и программное обеспечение хроматографа автоматически компенсирует разность масс введенного стандартного раствора и образца. Если проба вязкая или воскообразная, сначала нагревают образец и шприц в соответствии с 6.10.2.

6.7.1 Удаляют шприц для отбора проб из автосамплера и взвешивают.

6.7.2 Промывают шприц тремя порциями взвешиваемого материала, равными вместимости шприца.

6.7.3 Втягивают во взвешенный шприц приблизительно 5 мкл воздуха, а затем отбирают 80 мкл образца/стандарта.

6.7.4 Взвешивают шприц и регистрируют массу с точностью до 0,00001 г.

Для пробы, которую необходимо нагреть, взвешивают нагретый шприц с образцом и сразу вводят его содержимое.

6.7.5 Вводят массу образца/стандарта в программу хроматографа в соответствующую колонку для масс.

6.7.6 Вносят взвешенную жидкость в сосуд автосамплера.

6.7.7 Промывают шприц тремя порциями толуола, равными вместимости шприца.

a) Повторяют процедуры по 6.7.2–6.7.6 для всех проб и стандартов.

b) После взвешивания всех стандартов и проб переходят к процедурам по 6.7.8.

6.7.8 Возвращают чистый шприц в автосамплер и начинают анализ, переходя к процедурам по 6.10.1.3 для жидких проб или к 6.10.2.5 — для вязких или воскообразных образцов, вводимых в нагретом состоянии.

6.8 Анализ растворов калибровочных стандартов

6.8.1 Наполняют виалы для образцов четырьмя растворами калибровочных стандартов и вводят их в автосамплер для жидких проб.

6.8.2 Вводят с помощью устройства автоматического управления лодочкой (АВС) 80 мкл стандартного калибровочного раствора № 1 в кварцевую лодочку и запускают программы сжигания и IC. Идентифицируют и интегрируют каждый пик калибровочных стандартов. Идентификацию пиков может облегчить сравнение с типовой стандартной хроматограммой (см. рисунок 1).

6.8.2.1 Для определения времени удерживания может потребоваться приготовление индивидуальных стандартов.

6.8.2.2 Совокупность многократных вводов аналитов в поглотительный раствор увеличивает их эффективное содержание. Для увеличения отклика на фториды, хлориды и бромиды при низком (0,1–10,0 мг/кг) содержании аналитов требуется выполнить в совокупности три ввода. При содержании анализируемых веществ от 10 до 1000 мг/кг достаточно одного ввода.

6.8.3 Вычисляют коэффициент отклика для каждого аналита с помощью программного обеспечения хроматографа или по формуле (4).

6.8.4 Повторяют процедуры по 6.8.3 для стандартных калибровочных растворов № 2–4.

6.9 Анализ пустой лодочки

Анализ пустой лодочки используют для проверки наличия помех или примесей от предыдущего анализа.

6.9.1 Запускают процедуры сжигания и IC с пустой лодочкой для образца, используя ту же программу сжигания, что для стандартных растворов и/или проб.

6.9.2 Идентифицируют интересующие пики и определяют их площадь.

6.9.3 Если фоновый сигнал превышает пики стандартного раствора с наименьшим содержанием аналитов, запускают прокаливание лодочки пять раз и повторно проводят анализ пустой лодочки. Если фоновый сигнал все еще высок, удаляют старую кварцевую лодочку и заменяют ее новой кварцевой лодочкой с кварцевой шерстью. Прокаливают лодочку пять раз и возвращаются к процедурам по 6.9.1.

6.10 Анализ образцов

Применяют два типа ввода образца. Используют ввод образца в жидком виде для проб, которые не требуют нагревания до анализа. Для образцов, которые являются вязкими или воскообразными при температуре окружающей среды, используют ввод нагретого образца. Образцы, которые остаются вязкими после нагревания, разбавляют толуолом.

6.10.1 Ввод жидкого образца

6.10.1.1 Если образец не разбавляют, переходят к процедурам по 6.10.1.3. Если образец необходимо разбавить, взвешивают приблизительно 1 г образца в виале на 4 драхмы и регистрируют массу с точностью до 0,00001 г.

6.10.1.2 Добавляют в виалу с образцом приблизительно 9 г толуола, взвешивают и записывают массу полученной смеси с точностью до 0,0001 г. Закрывают виалу крышкой и перемешивают приблизительно 30 с на вихревой мешалке.

6.10.1.3 Заполняют виалу автосамплера образцом или разбавленным образцом.

6.10.1.4 Вводят в кварцевую лодочку 80 мкл образца и запускают процедуры сжигания и IC.

6.10.1.4.1 Если для растворов калибровочных стандартов использовали совокупный объем введенного раствора, для образцов используют такое же число вводов, например, если для калибровочных стандартов было сделано три ввода по 80 мкл, также вводят образец три раза по 80 мкл.

6.10.1.5 Идентифицируют каждый аналит по времени удерживания (см. рисунок 1). Интегрируют пики аналитов, представляющих интерес, для вычисления их площадей.

6.10.1.6 Если вычисленные площади пиков для любого аналита превышают значения площадей пиков в калибровочных стандартах с максимальным содержанием аналитов, готовят последовательно разбавленный(е) раствор(ы) образца путем разбавления по массе образца или раствора образца толуолом до получения площадей пиков, содержание аналитов в которых попадает между их содержанием в растворах калибровочных стандартов. Регистрируют массу каждого последовательно разбавленного раствора с точностью до 0,00001 г. Маркируют растворы: «Последовательно разбавленные растворы образца (X)». Повторяют процедуры по 6.10.1.3–6.10.1.4 для последовательно разбавленного раствора образца(ов).

6.10.2 Ввод нагретого образца

6.10.2.1 Включают цифровой блочный нагреватель. Температура нагревателя не должна превышать 70–80 °С.

6.10.2.2 Помещают виалу с образцом в блок нагревателя, пока образец не станет жидким.

6.10.2.3 Удаляют виалу с образцом из блока нагревателя, снимают крышку и переносят аликвоту пробы в виалу автосамплера.

6.10.2.4 Помещают виалу автосамплера в блок нагревателя для поддержания температуры.

6.10.2.5 Перемещают автосамплер от порта ввода образца модуля автоматического управления лодочкой и вводят 80 мкл образца непосредственно в кварцевую лодочку. Запускают процедуры сжигания и IC.

6.10.2.5.1 Если для стандартных растворов использовали совокупный объем введенных растворов, для образцов используют точно такое же число совокупных вводов, например, если было сделано три ввода по 80 мкл калибровочных стандартов, образец также вводят три раза по 80 мкл.

6.10.2.5.2 Для предотвращения затвердевания образца в шприце при вводе в кварцевую лодочку в автоматическом модуле управления лодочкой шприц помещают на блок нагревателя для поддержания необходимой температуры.

6.10.2.6 Идентифицируют каждый аналит по времени удерживания (см. рисунок 1). Интегрируют пики аналитов, представляющих интерес, для вычисления их площадей.

6.10.2.7 Если площадь пика для любого из аналитов превышает значение площади пика для стандартного раствора с максимальным содержанием аналитов, готовят серию образца(ов) количественно разбавленного(ых) толуолом по массе до получения площадей пиков аналитов, попадающих между значениями содержания аналитов в калибровочных стандартах. Регистрируют массу каждого последовательно разбавленного раствора с точностью до 0,00001 г. Маркируют растворы: «Последовательно разбавленные растворы нагретого образца (X)». При необходимости нагревают виалы для полного растворения пробы. Взвешивают шприц по 6.7 и повторяют процедуры по 6.10.2.4–6.10.2.5 для последовательно разбавленных растворов нагретых проб.

7 Вычисления

Вычисления выполняются с помощью программного обеспечения аппарата, и результаты в ppm (мг/кг) отображаются на дисплее и печатаются. Если плотность образца и стандартного раствора различны, для компенсации разности при вводе данных об образце вводят массу 80 мкл для вводимых образцов и стандартных растворов. Для информации ниже приведены вычисления, предназначенные для вычисления вручную для одной точки.

Коэффициент отклика M для каждого аналита в стандартных калибровочных растворах вычисляют с точностью до трех значащих цифр по формуле

$$M = \frac{L}{N}, \tag{4}$$

где L — содержание каждого аналита в каждом стандартном калибровочном растворе, вычисленное по формуле (3), мг/кг;

N — площадь пика аналита.

Вычисляют коэффициент разбавления R для каждого образца с точностью до трех значащих цифр по формуле (5). Если образец не разбавляли, переходят к формуле (6). Коэффициент разбавления неразбавленной пробы равен единице.

$$R = \frac{P}{Q}, \quad (5)$$

где P — общая масса пробы и растворителя по 6.10.1.2, г.;

Q — масса пробы по 6.10.1.1, г.

Отношение массы введенного стандартного раствора к массе введенного образца U вычисляют с точностью до трех значащих цифр по формуле

$$U = \frac{S}{T}, \quad (6)$$

где S — масса стандартного раствора, г;

T — масса введенной пробы, г.

Вычисляют содержание каждого аналита, мг/кг, в исходном образце с точностью до 0,1 мг/кг, но не более чем до двух значащих цифр по формуле

$$\text{Содержание аналита в образце или растворе образца} = MRU\frac{V}{W}, \quad (7)$$

где M — коэффициент отклика для каждого аналита, вычисленный по формуле (4);

R — коэффициент разбавления раствора образца, вычисленный по формуле (5);

U — отношение массы введенного стандартного раствора к массе введенного образца, вычисленное по формуле (4);

V — конечная масса введенного разбавленного образца (для серии последовательных разбавлений), г;

W — масса аликвоты исходного раствора образца для IC (для серии последовательных разбавлений), г.

Если последовательное разбавление не выполняли, $V/W = 1$.

8 Прецизионность

Прецизионность метода определена по UOP 999.

8.1 Повторяемость и внутрилабораторная прецизионность

Для определения содержания галогенов в жидких органических веществах эксперимент был выполнен двумя аналитиками, проводившими анализы четырех образцов в два дня, по два анализа в каждый день, всего 32 анализа. С использованием процедуры ступенчатого дисперсионного анализа оценка среднеквадратического отклонения в течение одного дня и внутрилабораторная оценка среднеквадратического отклонения (esd) были вычислены для содержаний, приведенных в таблице 4. Результаты двух анализов, выполненных в одной лаборатории одним и тем же аналитиком в один и тот же день, с 95%-ной доверительной вероятностью не должны различаться более чем на значение допустимого расхождения повторяемости, приведенное в таблице 4. Результаты двух анализов, выполненных в одной лаборатории разными аналитиками в разные дни, с 95%-ной доверительной вероятностью не должны различаться более чем на значение допустимого расхождения внутрилабораторной прецизионности, приведенное в таблице 4.

Таблица 4 — Повторяемость и внутрилабораторная прецизионность

В миллиграммах на килограмм

Компонент	Среднеарифметическое значение содержания	Повторяемость		Внутрилабораторная прецизионность	
		Среднеквадратическое отклонение в течение одного дня	Допустимое расхождение	Внутрилабораторное среднеквадратическое значение отклонения	Допустимое расхождение
Хлориды	0,1	0,01	0,1	0,01	0,1
Хлориды	1,4	0,08	0,3	0,09	0,3

Окончание таблицы 4

В миллиграммах на килограмм

Компонент	Среднеарифметическое значение содержания	Повторяемость		Внутрилабораторная прецизионность	
		Среднеквадратическое отклонение в течение одного дня	Допустимое расхождение	Внутрилабораторное среднеквадратическое значение отклонения	Допустимое расхождение
Хлориды	10,7	0,25	1,0	0,35	1,4
Хлориды	16,7	0,34	1,4	0,36	1,4
Фториды	0,1	0,01	0,1	0,01	0,1
Фториды	0,6	0,11	0,4	0,21	0,9
Фториды	8,8	0,12	0,5	0,41	1,9
Фториды	13,8	0,49	1,9	0,49	2,5
Бромиды	0,1	0,02	0,1	0,02	0,1
Бромиды	1,3	0,14	0,6	0,14	0,6
Бромиды	12,2	0,32	1,3	0,38	1,5
Бромиды	17,8	0,36	1,4	0,52	2,0

Данные в таблице 4 представляют собой краткосрочные оценки повторяемости метода. При регулярном выполнении анализа рекомендуется провести оценку долгосрочной повторяемости с использованием контрольных стандартов и контрольных карт.

8.2 Воспроизводимость

В настоящее время недостаточно данных для вычисления воспроизводимости метода.

9 Продолжительность анализа

Продолжительность подготовки и анализа одного образца, включая анализ холостой пробы и калибровку, составляет 2 ч. Трудовые затраты составляют 1 ч.

10 Предлагаемые поставщики

AccuStandard, 125 Market St., New Haven, CT 06513, USA (203-786-5290) gost.e-ecolog.ru

COSA Instrument Corp., 55 Oak St., Norwood, NJ 07648, USA (201-767-6600), distributor for Mitsubishi Chemical Analytech 370 Enzo, Chigasaki, Kanagawa Pref., 253-0084, Japan (+81-467-86-3864) gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Thermo Fisher Scientific Company LLC, 4500 Turnberry Dr., Hanover Park, IL 60133, USA www.thermoscientific.com

Fisher Scientific, 711 Forbes Ave., Pittsburgh, PA 15219-4785, USA (412-490-8300) gost.e-ecolog.ru

Grace Davison Discovery Sciences, 2051 Waukegan Rd., Deerfield, IL 60015, USA (847-948-8600) www.discoverysciences.com

Matheson Tri-Gas, 166 Keystone Dr., Montgomeryville, PA 18936, USA (215-641-2700) www.mathesontrigas.com

Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI 53201, USA (414-438-3850) gost.e-ecolog.ru

VWR International, 1310 Goshen Parkway, West Chester, PA 19380, USA (610-431-1700) gost.e-ecolog.ru

Приложение А
(обязательное)

Программы сжигания

Для предотвращения коксования в печи и в адсорбционном модуле следует использовать правильную программу сжигания. В качестве справочного материала для выбора соответствующей программы сжигания для анализа можно использовать таблицу А.1. Программа сжигания неприменима для ранних моделей аппаратов, так как небольшие различия длины пиролизной трубки и изоляции печи оказывают большое влияние на программу сжигания. Аналитик должен подготовить программу, соответствующую матрице образца. Дополнительную информацию можно получить в руководстве по ABC-210, раздел 4-1.

В течение 15 с после запуска позиции 1 должна появиться вспышка света от сжигания образца, которая должна увеличиться до максимальной интенсивности и ослабеть к началу позиции 2. Позицию 3 обычно используют для обеспечения сгорания остатков образца, не сгоревших в интервале температур позиции 2, перед направлением в конец печи для дожигания. Разбавленные образцы будут иметь двухступенчатое сгорание: сначала в позиции 1 сгорает растворитель, затем в позиции 2 — образец. Очень интенсивная и быстрая вспышка приводит к коксованию. Если при проверке условий сжигания происходит коксование, выключают все модули и подачу всех газов. После охлаждения печи до температуры окружающей среды удаляют загрязненные изделия из стекла, очищают подходящим растворителем и затем прокаливают в печи приблизительно 1–2 ч. Изделия из кварца можно прокаливать при температуре 800 °С. Все другие изделия из стандартного стекла прокаливают при температуре 400 °С.

Таблица А.1 — Программы сгорания, показывающие позицию устройства ввода лодочки и время в секундах

Программа	Позиция 1	Время позиции 1, с	Позиция 2	Время позиции 2, с	Позиция 3	Время позиции 3, с	Время завершения, с	Время охлаждения, с	Скорость движения лодочки	Время возврата, с	Время подачи Ar, с	Время подачи O_2, с
Толуол	95	90	115	30	140	15	100	60	10	30	5	300
Дизельное топливо	125	95	145	45	175	15	100	60	10	30	5	300
Твердый смазочный материал	145	95	165	25	215	15	100	60	10	30	5	300
Разбавленный твердый смазочный материал	100	90	145	90	170	30	100	60	10	30	5	300
Предварительное прокаливание лодочки	0	0	0	0	0	0	120	60	20	30	0	120

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных стандартов национальным стандартам Российской Федерации и межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального и межгосударственного стандарта
UOP 999	—	*
* Соответствующий национальный, межгосударственный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык данного стандарта.		

УДК 665.71:543.632.48:543.632.22:543.544.14:006.354 ОКС 75.080 IDT

Ключевые слова: жидкие нефтепродукты, определение следовых количеств хлоридов, фторидов, бромидов, ионная хроматография со сжиганием образца (CIC)

Редактор *А.А. Бражников*
Корректор *Г.В. Яковлева*
Компьютерная верстка *Ю.В. Поповой*

Сдано в набор 31.08.2016. Подписано в печать 21.09.2016. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,33. Уч.-изд. л. 2,10. Тираж 31 экз. Зак. 2309.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Набрано в ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995, Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru