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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 33306— 2015

ЭТАНОЛ ТОПЛИВНЫЙ

Определение содержания фактических и потенциальных неорганических сульфатов и неорганических хлоридов методом ионной хроматографии с прямым вводом образца и подавлением

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0–92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2–2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила, рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы», Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт)

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 29 мая 2015 г. № 77-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31 августа 2015 г. № 1253-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 33306–2015 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2017 г.

5 Настоящий стандарт идентичен стандарту ASTM D7319–13 Standard test method for determination of existent and potential sulfate and inorganic chloride in fuel ethanol and butanol by direct injection suppressed ion chromatography (Стандартный метод определения фактического и потенциального сульфата и неорганического хлорида в топливном этаноле и бутаноле методом ионной хроматографии с прямым вводом образца и подавлением).

Стандарт разработан подкомитетом D02.03 «Элементный анализ» технического комитета ASTM D02 «Нефтепродукты и смазочные материалы».

Перевод с английского языка (en).

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

Официальные экземпляры стандарта ASTM, на основе которого подготовлен настоящий межгосударственный стандарт, и стандартов, на которые даны ссылки, имеются в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным стандартам приведены в дополнительном приложении ДА.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2016

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ЭТАНОЛ ТОПЛИВНЫЙ

Определение содержания фактических и потенциальных неорганических сульфатов и неорганических хлоридов методом ионной хроматографии с прямым вводом образца и подавлением

Fuel ethanol. Determination of existent and potential sulfates and inorganic chlorides by direct injection suppressed ion chromatography method

Дата введения – 2017–01–01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает определение содержания фактических и потенциальных неорганических сульфатов и общих неорганических хлоридов в водном и безводном денатурированном этаноле и бутаноле, используемых в качестве моторного топлива, методом ионной хроматографии с прямым вводом образца и подавлением. Стандарт можно использовать для анализа образцов этанола и бутанола, содержащих от 1,0 до 20,0 мг/кг фактических или потенциальных неорганических сульфатов и от 1,0 до 50 мг/кг неорганических хлоридов.

Примечание 1 – *Трет*-бутанол не был включен в испытания по настоящему методу. Испытания проводили с использованием бутанола-1, бутанола-2 и изобутанола, которые включены в протоколы испытаний.

1.2 Значения, установленные в единицах СИ, считают стандартными. В настоящем стандарте не используют другие единицы измерения.

1.3 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его использованием. Пользователь стандарта несет ответственность за обеспечение соответствующих мер безопасности и охраны здоровья и определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

Требования безопасности к реактивам и материалам приведены в паспортах безопасности, с которыми следует ознакомиться перед их использованием.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения).

2.1 Стандарты ASTM[1)]

ASTM D 1193 Specification for reagent water (Спецификация на воду реактивной чистоты)

ASTM D 4052 Test method for density, relative density, and API gravity of liquids by digital density meter (Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API жидкостей цифровым плотномером)

ASTM D 4057 Practice for manual sampling of petroleum and petroleum products (Практика ручного отбора проб нефти и нефтепродуктов)

ASTM D 4177 Practice for automatic sampling of petroleum and petroleum products (Практика автоматического отбора проб нефти и нефтепродуктов)

ASTM D 5827 Test method for analysis of engine coolant for chloride and other anions by ion chromatography (Анализ хлоридов и других анионов в охлаждающей жидкости для двигателя методом ионной хроматографии)

ASTM D 6299 Practice for applying statistical quality assurance and control charting techniques to evaluate analytical measurement system performance (Практика применения статистических методов

[1)] Уточнить ссылки на стандарты ASTM можно на сайте ASTM gost.e-ecolog.ru лужбе поддержки клиентов ASTM: gost.e-ecolog.ru информационном томе ежегодного сборника стандартов (Annual Book of ASTM Standards) следует обращаться к сводке стандартов ежегодного сборника стандартов на странице сайта.

обеспечения качества и контрольных карт для оценки характеристик системы аналитических измерений)

ASTM D 6792 Practice for quality system in petroleum products and lubricants testing laboratories (Практическое применение системы качества в испытательных лабораториях нефтепродуктов и смазочных материалов)

ASTM D 7318 Test method for existent inorganic sulfate in ethanol by potentiometric titration (Метод определения фактического неорганического сульфата в этаноле потенциометрическим титрованием)

ASTM D 7328 Test method for determination of existent and potential inorganic sulfate and total inorganic chloride in fuel ethanol by ion chromatography using aqueous sample injection (Определение фактического и потенциального неорганического сульфата и общего неорганического хлорида в топливном этаноле методом ионной хроматографии с использованием ввода водных образцов)

2.2 Европейский стандарт[1]

EN 15492 Ethanol as a blending component for petrol – Determination of inorganic chloride and sulfate content – Ion chromatographic method (Этанол в качестве компонента смешивания с бензином. Определение содержания неорганического хлорида и сульфата. Метод ионной хроматографии)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями.

3.1 **фактический неорганический сульфат** (existent inorganic sulfate): Неорганический сульфат, присутствующий в пробе во время анализа без обработки окислителем.

3.2 **неорганический хлорид** (inorganic chloride): Хлорид, присутствующий в виде соляной кислоты, ее солей или их смесей.

3.3 **неорганический сульфат** (inorganic sulfate): Сульфат (SO_4^{2-}), присутствующий в виде серной кислоты, ее солей или их смесей.

3.4 **потенциальный сульфат** (potential sulfate): Неорганический сульфат, образующийся в пробе после реакции с окислителем.

4 Сущность метода

4.1 Для определения фактических неорганических сульфатов и общих хлоридов небольшой объем образца этанола или бутанола вводят непосредственно в ионный хроматограф, настроенный в соответствии с рекомендациями изготовителя для настоящего метода испытаний. Для определения потенциальных сульфатов добавляют 0,5 $см^3$ 30%-ного раствора перекиси водорода к 9,5 $см^3$ образца этанола или бутанола и затем вводят в ионный хроматограф. Ионы разделяются на основе различия их склонности к взаимодействию с центрами ионного обмена ионита, а также различия степени сродства элюента к иониту. Подавитель ионного обмена повышает чувствительность метода испытаний путем увеличения проводимости анализируемого вещества и уменьшения проводимости элюента. Он также преобразует элюент и анализируемые вещества в соответствующие водородные формы анионов. Анионы количественно определяют интегрированием их отклика и сравнением с данными калибровочной кривой в миллиграммах на кубический дециметр, затем переводят в миллиграммы на килограмм. Калибровочные стандарты готовят в водной матрице.

4.1.1 Использование технологии подавления кислотности имеет бóльшее значение для прецизионности определения сульфата, чем для хлорида. Если технологию подавления кислотности не используют, то прецизионность определения сульфата ухудшается.

4.2 Подобные методы определения хлоридов и сульфатов приведены: в EN 15492 − определение общих хлоридов, в ASTM D 7328 − общих хлоридов и фактических и потенциальных неорганических сульфатов методом ионной хроматографии с вводом водного раствора образца, в ASTM D 7318 − фактических неорганических сульфатов с помощью потенциометрического титрования и в ASTM D 5827 − хлоридов и других анионов в охлаждающих жидкостях для двигателей с помощью ионной хроматографии.

Примечание 2 – Не следует перед анализом разбавлять образцы бутанола водой в связи с его ограниченной растворимостью в воде. Кроме того остаточное количество воды в устройстве подачи образца или на стеклянном оборудовании могут привести к снижению выделения сульфатов и хлоридов. Следует избегать случайного загрязнения образца водой. Добавление воды может привести к разделению образца на фазы. Преобладающий переход хлорид- и сульфат-ионов в водную фазу снижает их выделение из бутанола.

[1] Следует обращаться в Американский национальный институт стандартов (ANSI), 25 W. 43rd St., 4th Floor, New York, NY 10036, на сайте gost.e-ecolog.ru

5 Назначение и применение

5.1 Сульфаты и хлориды могут содержаться в отложениях, закупоривающих фильтр и топливную форсунку. Пригодность компонентов топлива и товарных топлив для использования зависит от содержания сульфатов и хлоридов.

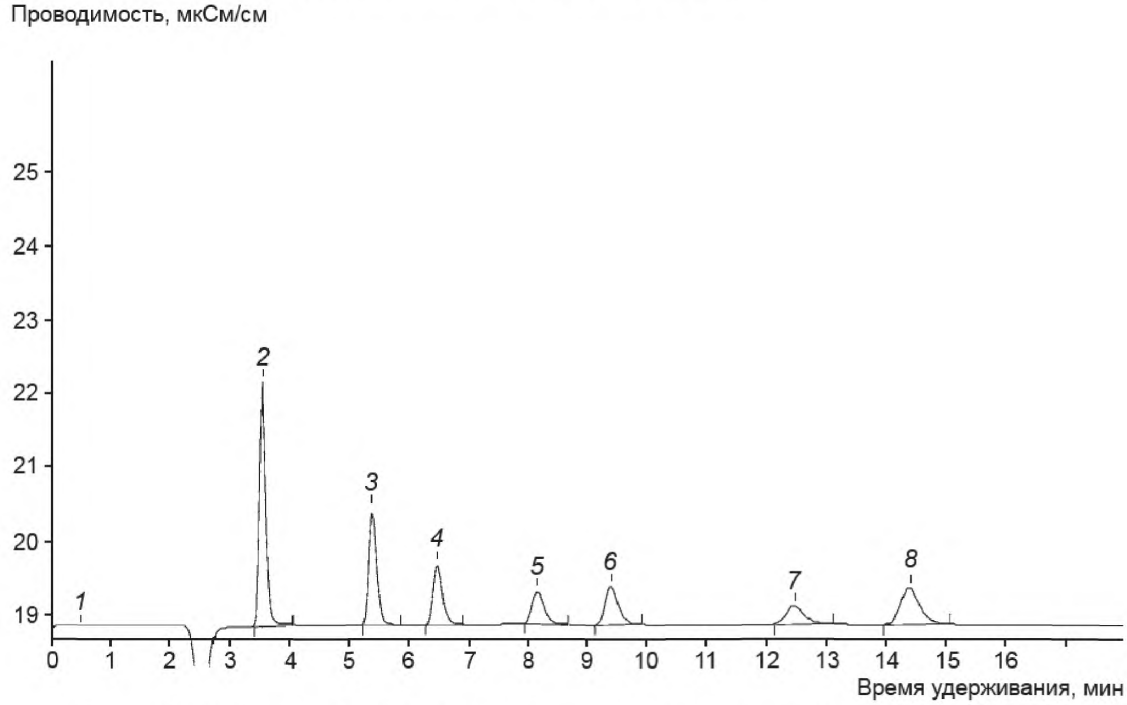
5.2 Содержание фактических и потенциальных неорганических сульфатов и общих хлоридов, определяемое по настоящему методу, можно использовать как один из показателей пригодности компонентов бензина в качестве топлива для автомобильных двигателей с искровым зажиганием.

6 Мешающие факторы (помехи)

6.1 Помехи могут быть вызваны веществами с практически идентичными значениями времени удерживания на ионной хроматограмме, особенно если эти вещества присутствуют в бóльших концентрациях, чем определяемое вещество. Для минимизации или устранения помех можно использовать разбавление образца.

6.2 Резкое снижение ниже нулевой линии пика воды (система пустая, отрицательный пик, показанный на рисунке 1) может привести к помехам в работе некоторых интеграторов. Обычно для определения хлоридов и сульфатов резкое снижение сигнала воды ниже уровня нулевой линии не является проблемой, поскольку пики хлоридов и сульфатов выходят значительно позже отрицательного пика воды.

6.3 Помехи при определении следовых количеств хлоридов и сульфатов по настоящему методу могут быть вызваны загрязнением стеклянного оборудования, элюента, реактивов и т. п. Например, выщелачивание натрия из стеклянного оборудования может вызвать осаждение сульфатов, что приводит к получению заниженных результатов определения сульфатов. Следует принять меры предосторожности для обеспечения минимального уровня загрязнения. Для предотвращения загрязнения образца следует использовать неопудренные перчатки.



1 – кондиционирование; *2* – фторид; *3* – хлорид; *4* – нитрит; *5* – бромид; *6* – нитрат; *7* – фосфат; *8* – сульфат

Примечание 1 – Значения времени удерживания на хроматограмме могут отличаться в зависимости от используемых приборов или колонок.

Рисунок 1 – Типовая хроматограмма водного раствора, содержащего 1 мг/дм^3 разных анионов

7 Аппаратура

7.1 Весы аналитические с пределом взвешивания 100 г и точностью взвешивания 0,0001 г.

7.2 Шкаф сушильный с терморегулятором для осушения сульфата натрия и хлорида натрия, обеспечивающий поддержание температуры (110±5) °С.

7.3 Эксикатор, содержащий свежеактивированный силикагель (или равноценный осушитель) с индикатором содержания влаги.

7.4 Пипетки или измерительные бюретки, стеклянные пипетки класса А или аналогичной точности или автоматические бюретки с переменным объемом и съемными наконечниками из полипропилена.

7.5 Колбы мерные со стеклянными пришлифованными пробками класса А вместимостью 10, 25, 50, 100, 1000 и 2000 $см^3$.

7.5.1 Контейнер для отбора образца вместимостью 1 $дм^3$ с герметичной крышкой для предотвращения испарения этанола (см. 6.3).

7.6 Хроматограф ионный – аналитическая система с необходимым вспомогательным оборудованием, включая шприцы, колонки, подавитель и детектор, обеспечивающая прецизионность и пределы детектирования в соответствии с требованиями настоящего метода.

7.6.1 Система ввода, обеспечивающая подачу 20 мкл с погрешностью не более 1 %, или рекомендуемая изготовителем система.

7.6.2 Система нагнетательная, обеспечивающая подачу потоков подвижной фазы со скоростью от 0,2 до 2,5 $см^3$/мин с погрешностью не более 2 %, или рекомендуемая изготовителем система.

7.6.3 Предколонка для предотвращения попадания прочно удерживаемых компонентов в аналитическую колонку. Лучшее разделение получают с использованием дополнительных теоретических тарелок.

7.6.4 Колонка для разделения анионов, полностью совместимая с растворителем, и обеспечивающая удовлетворительное разделение анализируемых веществ (сульфатов и хлоридов) (см. рисунок 1).

7.6.5 Устройство подавления аниона, обеспечивающее использование технологии подавления кислотности (зависит от изготовителя).

7.6.5.1 Модуль трехкамерный. Растворитель, полностью совместимый с анионообменником трехкамерного микронасадочного модуля (или эквивалентный). Подавляющее устройство должно обеспечивать автоматическую постоянную (или непрерывную, полную) регенерацию его водородной формы с использованием любой неорганической кислоты, обеспечивающей поступление иона $H+$.

7.6.5.2 Непрерывный метод. Регенерационные каналы промывают неорганической кислотой (серной кислотой) для переноса ионов гидроксония, необходимых для реакции подавления. Совместимые с растворителем ионнообменные мембраны обеспечивают поступление ионов гидроксония в канал элюента и удаление натрия и других катионов из канала элюента.

7.6.6 Детектор кондуктометрический (малого объема), термостатируемый с точностью до 0,01 °С, обеспечивающий линейность диапазона не менее чем от 0 до 1000 мкСм/см.

7.6.7 Интегратор или система программного обеспечения обработки хроматографических данных, обеспечивающие измерение площадей пиков и значений времен удерживания, а также коррекцию данных в соответствии с нулевой линией хроматограммы.

7.7 Перчатки неопудренные для проведения испытаний.

8 Реактивы и материалы

8.1 Чистота реактивов

Для приготовления проб, стандартных образцов, элюента и растворов для регенерации следует использовать реактивы квалификации не ниже ч. д. а. Если нет других указаний, все реактивы должны соответствовать требованиям, изложенным в спецификациях Комиссии по аналитическим реактивам Американского химического общества[1)]. Можно использовать реактивы другой квалификации, если заранее установлено, что чистота реактива не снижает точности определения.

8.2 Чистота воды

[1)] Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications, American Chemical Society, Washington, D.C. (Химические реактивы. Спецификация Американского химического общества, Вашингтон, округ Колумбия). Предложения по проверке реактивов, не входящих в списки Американского химического общества — см. Annular Standards for Laboratory Chemicals, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K. (Чистые образцы для лабораторных химикатов), а также the United States Pharmacopeia and National Formulary, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD. (Фармакопея США и национальный фармакологический справочник).

Если нет других указаний, следует использовать реактив воду не ниже типа II по ASTM D 1193. При приготовлении и обработке элюента следуют всем требованиям изготовителей ионного хроматографа и колонки (например, при фильтрации, дегазации и т. п.).

8.3 Исходный буферный раствор элюента

Готовят раствор гидрокарбоната натрия ($NaHCO_3$) концентрацией 1,0 ммоль/дм^3 и карбоната натрия (Na_2CO_3) концентрацией 3,2 ммоль/дм^3. В мерной колбе типа А вместимостью 1 дм^3 растворяют (8,4000±0,0005) г $NaHCO_3$ и (33,9200±0,0005) г Na_2CO_3 в реактиве вода и доводят водой до метки. Разбавляют 10,0 см^3 полученного исходного раствора дегазированной водой до 1 дм^3 в мерной колбе типа А вместимостью 1 дм^3. При применении другой системы или другой аналитической колонки можно использовать другой раствор элюента.

Примечание 3 – Можно приготовить другие объемы исходного раствора, используя соответствующие соотношения реактивов. Следует соблюдать рекомендации изготовителя колонки по использованию этого раствора. Раствор также можно приобрести у надежного поставщика.

8.4 Регенерирующий раствор для регулятора ионного обмена (подавителя)

В качестве регенерирующего раствора используют 0,1 М серную кислоту. Осторожно добавляют 334 см^3 серной кислоты квалификации ч. д. а. с относительной плотностью 1,84 примерно к 500 см^3 воды в мерной колбе вместимостью 1 дм^3. (**Предупреждение** – Это приводит к сильному разогреванию раствора. Перед доведением объема до 1 дм^3 раствор охлаждают. Никогда не следует добавлять воду к концентрированной кислоте). Полученный раствор доводят до метки водой и маркируют как раствор серной кислоты 10,0 М. Для получения рабочего регенерирующего раствора для регулятора ионного обмена разбавляют 10,0 см^3 концентрированного раствора до 1 дм^3 водой. При применении другой системы или другой аналитической колонки можно использовать другой регенерирующий раствор.

Примечание 4 – Можно приготовить другие объемы исходного раствора с использованием соответствующих соотношений реактивов. Следуют рекомендациям поставщика по использованию раствора для подавителя ионного обмена.

8.5 Сульфат натрия обезвоженный квалификации ч. д. а. чистотой не менее 99 %. (**Предупреждение** – Не проглатывать. Защищать от внешнего воздействия).

8.6 Хлорид натрия квалификации ч. д. а. чистотой не менее 99 %.

8.7 Бисульфат тетрабутиламмония квалификации технический или ч. д. а. чистотой не менее 99 %.

8.8 Хлорид тетрабутиламмония квалификации технический или ч. д. а. чистотой не менее 97 %.

8.9 Бутанол квалификации ч. д. а. чистотой не менее 99 %. Бутанол может содержать изобутанол, вторичный бутанол или *н*-бутанол (**Предупреждение** – Легковоспламеняющийся, токсичный и может быть опасным для здоровья при проглатывании или вдыхании. Оказывает влияние на центральную нервную систему, аналогичное чрезмерному воздействию алкоголя).

8.10 Этанол формулы 3А, денатурированный метанолом, или этанол гистологического класса безводный, денатурированный этилацетатом, метилизобутилкетоном и нафтой (**Предупреждение** – Легковоспламеняющийся, токсичный и может быть опасным для здоровья или привести к летальному исходу при проглатывании или вдыхании. Следует избегать контакта с кожей).

8.11 Перекись водорода квалификации ч. д. а., 30%-ный раствор в воде.

8.12 Раствор перекиси водорода. Имеющийся в продаже 30%-ный раствор перекиси водорода.

9 Приготовление стандартных растворов

9.1 Исходные растворы

9.1.1 Исходный раствор сульфата концентрации примерно 2000 мг/дм^3

Выдерживают 5 г безводного сульфата натрия не менее 1 ч в сушильном шкафу при температуре 110 °С, охлаждают и хранят в эксикаторе. Взвешивают 2,96 г обезвоженного сульфата натрия с точностью до 0,1 мг и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в небольшом количестве воды и затем доводят водой до метки. Вычисляют концентрацию сульфата в исходном растворе по формуле (1). Можно приготовить другой объем исходного раствора, используя соответствующее соотношение реактивов.

Концентрация сульфата в исходном растворе (мг/дм^3) = (г Na_2SO_4) 0,6764 (1000 мг/г)/1 дм^3, (1)

где г Na_2SO_4 – масса Na_2SO_4, г, растворенного в 1 дм^3 водного раствора;

0,6764 – содержание сульфата в Na_2SO_4, % масс.

9.1.2 Исходный раствор хлорида концентрации примерно 2000 мг/дм^3

Выдерживают 5 г безводного хлорида натрия не менее 1 ч в сушильном шкафу при температуре 110 °С, охлаждают и хранят в эксикаторе. Взвешивают 3,30 г обезвоженного хлорида натрия с

точностью до 0,1 мг и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$. Добавляют воду для растворения хлорида натрия, затем доводят водой до метки. Вычисляют концентрацию хлорида в исходном растворе по формуле (2). Можно приготовить другой объем исходного раствора, используя соответствующее соотношение реактивов.

Концентрация хлорида в исходном растворе ($мг/дм^3$) = (г NaCl)·(0,6068)·(1000 мг/г)/1 $дм^3$, (2)

где г NaCl – масса NaCl, г, растворенного в 1 $дм^3$ водного раствора;

0,6068 – содержание хлорида в NaCl, % масс.

9.2 Стандартные растворы сульфата и хлорида в воде

Для получения стандартного раствора требуемой концентрации в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ помещают воду, необходимое количество исходных растворов сульфата и хлорида в соответствии с таблицей 1 и доводят объем до метки.

Таблица 1 – Приготовление стандартных растворов сульфата и хлорида в воде объемным методом

Стандартные растворы сульфата и хлорида, мг сульфата и хлорида (каждого) в 1 $дм^3$ воды	Объем исходного раствора хлорида, $см^3$	Объем исходного раствора сульфата, $см^3$
Только 50 Cl^-	25	–
20	10	10
10	5	5
5	2,5	2,5
1	0,5	0,5
0,5	0,25	0,25
0,3	0,15	0,15

9.2.1 Объемы исходных растворов сульфата и хлорида по 9.1 в соответствии с таблицей 1 переносят в колбу и разбавляют водой. Точно измеренные объемы исходных растворов сульфата и хлорида помещают в мерную колбу вместимостью 1,00 $дм^3$ и доводят полученный раствор водой до метки. Концентрации сульфата и хлорида в каждом стандартном растворе, $мг/дм^3$, вычисляют по формулам:

$$\text{Концентрация сульфата в стандартном растворе} = V_a C_a/V; \quad (3)$$

$$\text{Концентрация хлорида в стандартном растворе} = V_b C_b/V, \quad (4)$$

где V_a – объем исходного раствора сульфата по 9.1.1, $см^3$;

C_a – концентрация исходного раствора сульфата по формуле (1), $мг/дм^3$;

V – конечный объем стандартного раствора, $см^3$;

V_b – объем исходного раствора хлорида по 9.1.2, $см^3$;

C_b – концентрация исходного раствора хлорида по формуле (2), $мг/дм^3$.

9.2.2 Кратные и дробные значения по таблице 1 можно использовать для приготовления разных объемов стандартных растворов, а формулы (3) и (4) — для вычисления концентрации ионов хлорида и сульфата в стандартном растворе.

Примечание 5 – Можно использовать имеющиеся в продаже стандартные калибровочные растворы, обеспечивающие прослеживаемость растворов к первичным стандартным растворам или сертифицированным стандартным материалам, не содержащим других анализируемых веществ.

10 Калибровка

10.1 Устанавливают рабочие параметры ионного хроматографа в соответствии с инструкциями изготовителя. В настоящем стандарте не приведены конкретные параметры, поскольку разное оборудование требует разных элюентов, скорости потока и настройки прибора. Калибруют ионный хроматограф не менее чем при пяти концентрациях сульфата и хлорида, начиная от значения, незначительно превышающего минимальный предел обнаружения и охватывающего рабочий диапазон в пробах, которые будут анализировать в дальнейшем. Концентрация используемых калибровочных растворов должна соответствовать ожидаемому диапазону концентраций анализируемых проб. Для проверки линейности калибровочного графика используют один или несколько стандартных растворов, концентрация которых соответствует приблизительно середине калибровочного графика.

10.1.1 Типичные параметры работы ионного хроматографа:

- скорость потока – 0,7 $см^3$/мин;
- скорость потока в подавительной колонке – от 0,5 до 1,0 $см^3$/мин;
- объем пробоотборной петли – 20 мкл.

10.1.2 Можно использовать другие аналитические условия в соответствии с инструкциями изготовителя. Важно, чтобы результирующая хроматограмма содержала пики хлорида и сульфата, разделенные до нулевой линии, как приведено на рисунке 1. Пользователь должен определить значения времени удерживания для каждого анализируемого иона. Другие анионы, присутствующие в значительных количествах, могут мешать определению хлорида и сульфата.

Примечание 6 – Объем петли дозатора можно изменять в зависимости от емкости колонки, чувствительности и других факторов. Конкретную информацию по определенным параметрам оборудования можно получить в руководстве по эксплуатации ионного хроматографа.

10.1.3 Градуировочный график строят по шкале только одного детектора для предотвращения изменения наклона градуировочной кривой.

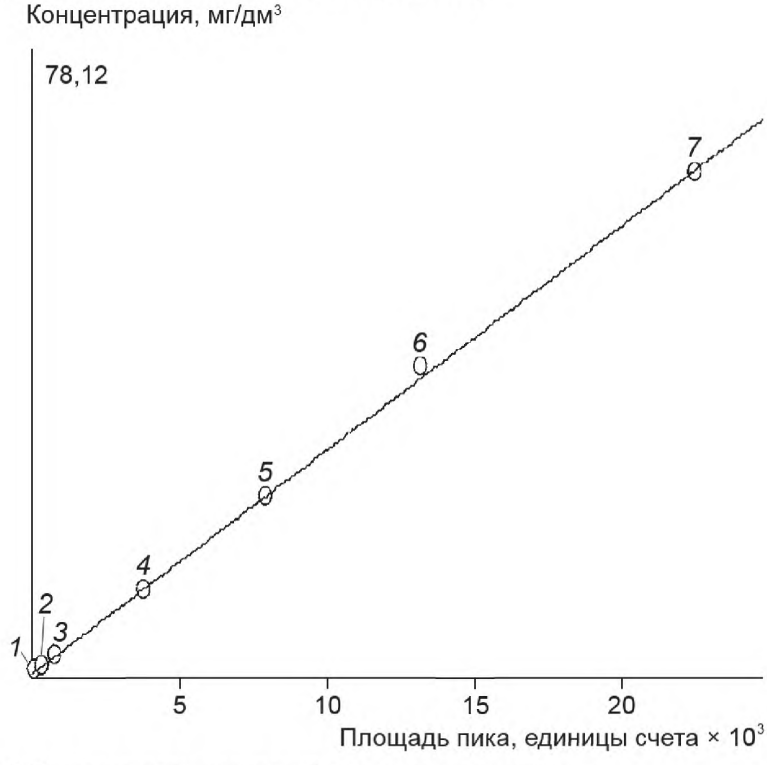
10.2 Калибровочный график проверяют ежедневно или каждый раз перед проведением анализа образца для проверки разрешения системы, калибровки и чувствительности, что является частью процедуры проверки качества (см. раздел 14).

10.3 Повторно строят калибровочные графики для концентрации сульфата и хлорида после любого изменения раствора элюента (см. 8.3) для ионного хроматографа для уточнения значений времени удерживания ионов и разрешения.

10.4 Анализ стандартных калибровочных растворов

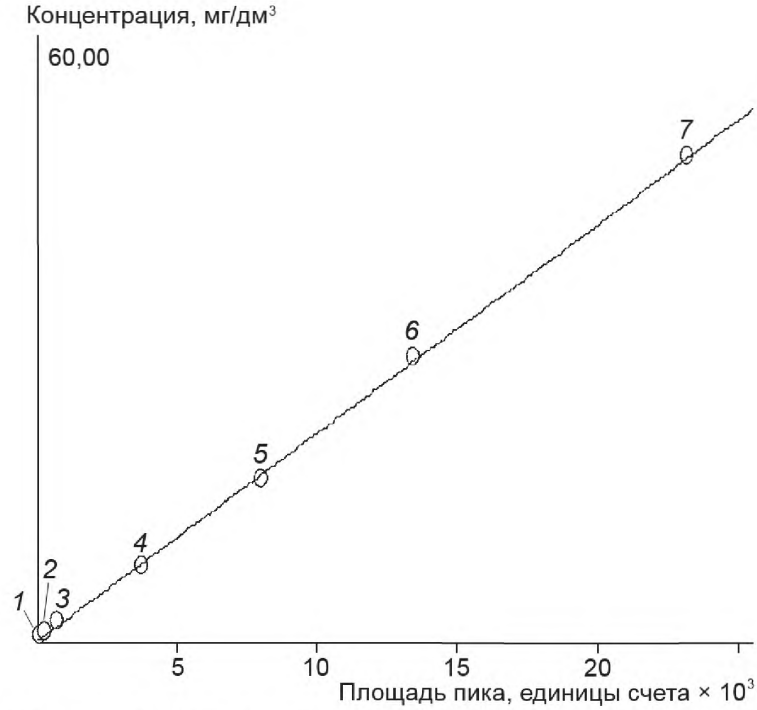
Вводят 20 мкл каждого калибровочного раствора, приготовленного по 9.2, в ионный хроматограф и измеряют площади пиков, соответствующих ионам сульфата и хлорида. На рисунке 1 приведена ионная хроматограмма калибровочного раствора 1 мг/дм^3 и порядок элюирования других анионов при наличии.

10.5 Строят калибровочные графики для сульфата и хлорида, откладывая значения площади пика в единицах счета, в зависимости от концентрации ионов сульфата и хлорида. Используют линейную регрессию для определения наилучшей калибровочной прямой. Каждый график должен иметь коэффициент корреляции по методу наименьших квадратов не менее 0,99 (см. рисунки 2 и 3). Коэффициент чувствительности для каждого иона R_f характеризует наклон прямой линии калибровочного графика (мг/дм^3/площадь в единицах счета).



1, *2*, *3*, *4*, *5*, *6*, *7* – результаты испытаний стандартных растворов

Рисунок 2 – Типичный калибровочный график хлорида



1, *2*, *3*, *4*, *5*, *6*, *7* – результаты испытаний стандартных растворов

Рисунок 3 – Типичный калибровочный график сульфата

10.5.1 Если график зависимости значений площади пика от концентрации ионов не является линейным (коэффициент корреляции должен быть не менее 0,99), следует проверить процедуру калибровки для исключения возможных ошибок и при необходимости повторить калибровку, начиная с раздела 9.

11 Проведение анализа

11.1 Отбор проб – по ASTM D 4057 или ASTM D 4177. Пробы должны быть тщательно перемешаны для обеспечения их однородности. Для анализа отбирают представительную пробу. Пробы отбирают в контейнеры и укупоривают для предотвращения испарения этанола или бутанола. Контейнеры для отбора проб должны быть чистыми и не содержать остатков сульфатов или хлоридов. Очищенные и промытые водой контейнеры тщательно промывают водой и сушат перед использованием.

Примечание 7 – Все стеклянное оборудование и контейнеры должны быть тщательно высушены перед вводом образцов. Если контейнеры очищены и/или промыты водой, то может потребоваться последующая промывка растворителем, не содержащим хлоридов и сульфатов.

11.1.1 Перед отбором пробы для испытания тщательно перемешивают содержимое контейнера с образцом.

11.1.1.1 Для обеспечения однородности образца можно использовать ультразвуковое перемешивание или механическое встряхивание не менее 5 мин.

11.2 Устанавливают параметры ионного хроматографа в соответствии с инструкцией изготовителя.

11.2.1 При анализе бутанола с использованием автосамплера, оборудованного шприцем для промывания водой, перед вводом пробы следует тщательно промыть шприц пробой. Это позволит избежать погрешности при разделении хлоридов и сульфатов в водной фазе при вводе/перед вводом пробы.

11.2.2 Устанавливают равновесие системы путем подачи элюента в течение 15 – 30 мин до получения стабильной нулевой линии.

11.2.3 Начинают работу на ионном хроматографе в соответствии с инструкцией изготовителя.

11.3 Определение фактических неорганических сульфатов и общих хлоридов

11.3.1 Полученная для анализа проба денатурированного этанола или бутанола подготовки не требует.

11.3.2 Коэффициент разбавления D_f равен 1,0, поскольку образец не разбавлен.

11.3.3 Если определение потенциальных сульфатов не проводят, то переходят к 11.6.

11.4 Определение потенциальных сульфатов

11.4.1 Помещают 9,5 $см^3$ денатурированного этанола или бутанола в чистый, сухой, тарированный стеклянный мерный цилиндр вместимостью 10 $см^3$.

11.4.2 Добавляют к пробе 0,5 $см^3$ 30%-ного раствора перекиси водорода (конечная концентрация перекиси водорода – 1,5 %) и тщательно встряхивают не менее 30 с.

11.4.3 Коэффициент разбавления D_f составляет 1,05.

11.5 Вводят 20 мкл пробы по 11.3 и 11.4 в ионный хроматограф и измеряют площади пиков, соответствующие хлорид- и сульфат-ионам.

11.6 Если концентрация анализируемого аниона превышает его максимальное значение в калибровочном растворе, то пробу разбавляют денатурированным этанолом (при анализе образцов денатурированного топливного этанола) или бутанолом (при анализе проб бутанола), не содержащими сульфатов и хлоридов, и повторяют анализ. При определении содержания сульфатов в разбавленной пробе этанола учитывают коэффициент разбавления F, вычисляемый по формуле

$$F = V_f/V_i, \quad (5)$$

где V_f – объем конечного раствора, $см^3$;

V_i – объем исходной пробы, $см^3$.

12 Вычисления

12.1 Концентрацию сульфатов или хлоридов C, $мг/дм^3$, в исходной пробе этанола или бутанола вычисляют по формуле

$$C = A\,R_f\,F\,D_f, \quad (6)$$

где A – площадь пика аниона на хроматограмме по 11.5 в единицах счета;

R_f – коэффициент чувствительности по 11.6, $мг/дм^3$/ площадь в единицах счета;

F – коэффициент разбавления, вычисленный по формуле (5) (если раствор не разбавляли, то коэффициент равен 1,0);

D_f – коэффициент разбавления, равный 1,0 для фактического неорганического сульфата и общего хлорида в соответствии с 11.3 и равный 1,05 − для потенциального сульфата в соответствии с 11.4.

12.2 Единицы массово-объемной концентрации ($мг/дм^3$) можно перевести в единицы массовой концентрации (мг/кг), используя плотность денатурированного этанола или бутанола, содержащегося в анализируемом образце, по формуле (7). Плотность денатурированного этанола или бутанола можно определить по ASTM D 4052.

$$\text{Концентрация сульфата (мг/кг)} = \text{Концентрация сульфата } (мг/дм^3)/D, \quad (7)$$

где D – плотность денатурированного этанола для фактического неорганического сульфата, $г/см^3$, или

D – плотность образца этанол/перекись для потенциального сульфата, $г/см^3$.

12.2.1 Любое количество воды, присутствующее в образцах этанола, влияет на плотность образца. Для получения наиболее точных результатов следует измерять плотность образца, особенно при определении потенциального сульфата, где содержание воды составляет примерно 5 % вводимого объема образца.

13 Протокол испытаний

Записывают результаты определения содержания хлоридов и сульфатов (фактических и/или потенциальных) в пределах калибровочного диапазона с точностью до 0,1 мг/кг. Приводят ссылку на настоящий стандарт.

14 Контроль качества (QC)

14.1 Подтверждают рабочие характеристики прибора или процедуры испытания, анализируя один или несколько образцов контроля качества после каждой калибровки и ежедневно в дальнейшем. Например, соответствующим контрольным образцом может быть отдельный представительный образец этанола (см. X1.5, приложение X1), который периодически анализируют

по 11.2–11.6. Полученные результаты наносят на контрольные карты для проверки статистической стабильности системы в соответствии с X1.3 (приложение X1).

14.1.1 Контрольные пробы можно приготовить на водной основе. Аликвоты исходных водных растворов сульфата и хлорида добавляют в воду в соответствии с таблицей 2 и доводят объем раствора до конечного объема. Вычисляют концентрации ионов по формулам (8) и (9). Контрольные пробы, полученные по таблице 2, анализируют по 11.2–11.6. Результаты наносят на контрольную карту для проверки статистической стабильности системы в соответствии с X1.3 (приложение X1).

Таблица 2 – Примеры контрольных проб сульфата и хлорида

Стандартные растворы сульфата и хлорида [мг сульфата и хлорида (каждого) в 1 дм^3 воды]	Объем конечного раствора, дм^3	Объем исходного раствора хлорида, см^3	Объем исходного раствора сульфата, см^3
50,0 мг/дм^3 (только хлорида)	1,00	25,00	–
20,0	1,00	10,00	10,00
10,0	1,00	5,00	5,00
5,0	1,00	2,50	2,50
1,0	1,00	0,50	0,50
0,5	1,00	0,25	0,25
0,3	1,00	0,15	0,15

$$\text{Концентрация сульфата в стандартном растворе, мг/дм}^3 = V_a\, C_a \cdot 10^{-3}; \quad (8)$$

$$\text{Концентрация хлорида в стандартном растворе (мг/дм}^3) = V_b\, C_b \cdot 10^{-3}, \quad (9)$$

где V_a – объем исходного раствора сульфата (9.1.1), см^3;

C_a – концентрация исходного раствора сульфата [см. формулу (1)], мг/дм^3;

V_b – объем исходного раствора хлорида (9.1.2), см^3;

C_b – концентрация исходного раствора сульфата [см. формулу (2)], мг/дм^3.

14.1.2 Если в испытательной лаборатории отсутствует протокол контроля качества/обеспечения качества (QC/QA), то в качестве системы контроля качества/обеспечения качества (QC/QA) можно использовать приложение X1.

15 Прецизионность и смещение[1)]

15.1 Прецизионность настоящего метода определена на основе статистического анализа результатов межлабораторных испытаний. Для измерения общих хлоридов оба метода подавления обеспечивают одинаковую точность. В результате определения фактических и потенциальных неорганических сульфатов получены два отличающихся статистических множества, соответствующих использованию насадочного трехкамерного подавителя с регенерацией и мембранного подавителя с непрерывной регенерацией. Повторяемость и воспроизводимость для общих хлоридов и фактических и потенциальных неорганических сульфатов приведена в таблицах 3 и 4(a) – 4(c).

Таблица 3 – Прецизионность метода испытаний

Определяемый анион	Содержание, мг/кг	Повторяемость r	Воспроизводимость R
Неорганические хлориды	1,0	0,07	0,42
	20,0	0,56	3,40
	50,0	1,06	6,45
Фактические неорганические сульфаты	1,0	0,09	1,23
	4,0	0,21	2,92
	20,0	0,58	7,95
Потенциальные сульфаты	1,0	0,14	1,41
	4,0	0,36	3,51
	20,0	1,32	12,85

[1)] Подробные данные можно получить в ASTM International Headquarters путем запроса Research Report RR:D02-1614.

Таблица 4 (a) – Прецизионность определения неорганических хлоридов в бутаноле

Содержание, мг/кг	Повторяемость *r*	Воспроизводимость *R*
0,6	0,1759	0,9536
1	0,1819	0,9865
5	0,2426	1,3154
10	0,3184	1,7264
15	0,3942	2,1375
20	0,4700	2,5485
25	0,5458	2,9596
30	0,6216	3,3706
32	0,6519	3,5350

Таблица 4 (b) – Прецизионность определения фактических неорганических сульфатов в бутаноле

Содержание, мг/кг	Повторяемость *r*	Воспроизводимость *R*
1	0,1819	0,9865
2	0,1971	1,0687
3	0,2122	1,1509
4	0,2274	1,2332
5	0,2426	1,3154
6	0,2577	1,3976
7	0,2729	1,4798
8	0,2880	1,5620
9	0,3032	1,6442
10	0,3184	1,7264
11	0,3335	1,8086
12	0,3487	1,8908

Таблица 4 (c) – Прецизионность определения потенциальных сульфатов в бутаноле

Содержание, мг/кг	Повторяемость *r*	Воспроизводимость *R*
0,6	0, 1759	0,9536
1	0,1819	0,9865
2	0,1971	1,0687
3	0,2122	1,1509
4	0,2274	1,2332
5	0,2426	1,3154
6	0,2577	1,3976
7	0,2729	1,4798
8	0,2880	1,5620
9	0,3032	1,6442
10	0,3184	1,7264
11	0,3335	1,8086

15.1.1 Повторяемость *r*

Расхождение результатов последовательных испытаний, полученных одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных рабочих условиях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода, должно соответствовать следующим значениям.

15.1.1.1 Общие хлориды. Объединенный предел количественного определения (PLOQ) и повторяемость *r* в диапазоне измерения хлоридов в этаноле и бутаноле вычисляют по таблице 5.

Таблица 5 – Вычисления для общих хлоридов

Показатель	Этанол, мг/кг	Бутанол, мг/кг
Повторяемость r	$6{,}851 \cdot 10^{-2}\ X^{0{,}7000}$	$9{,}55 \cdot 10^{-3}\ (X+16)$
Диапазон измерения	0,75–50,00	0,1–31,6
Значение PLOQ	0,75	0,56
Примечание – X – концентрация общих хлоридов (мг/кг).		

15.1.1.2 Фактические неорганические сульфаты. Объединенный предел количественного определения (PLOQ) и повторяемость r в диапазоне измерения фактических неорганических сульфатов в этаноле и бутаноле вычисляют по таблице 6.

Таблица 6 – Вычисления для фактических неорганических сульфатов

Показатель	Этанол, мг/кг	Бутанол, мг/кг
Повторяемость r	$0{,}09030\ (X+1{,}000 \cdot 10^{-4})^{0{,}623}$	$0{,}01134\ (X+25)$
Диапазон измерения	1,0–20,0	0,3–12,1
Значение PLOQ	0,01	1,1
Примечание – X – концентрация фактических неорганических сульфатов (мг/кг).		

15.1.1.3 Потенциальные сульфаты. Объединенный предел количественного определения (PLOQ) и повторяемость r в диапазоне измерения потенциальных сульфатов в этаноле и бутаноле вычисляют по таблице 7.

Таблица 7 – Вычисления для потенциальных сульфатов

Показатель	Этанол, мг/кг	Бутанол, мг/кг
Повторяемость r	$0{,}09645\ (X+0{,}59494)^{0{,}8642}$	$0{,}01516\ (X+11)$
Диапазон измерения	1,0–20,0	0,3–11,7
Значение PLOQ	0,01	0,61
Примечание – X – концентрация потенциальных сульфатов (мг/кг).		

15.1.2 Воспроизводимость *R*

Расхождение результатов двух единичных и независимых испытаний, полученных разными операторами в разных лабораториях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода, должно соответствовать следующим значениям.

15.1.2.1 Общие хлориды. Воспроизводимость R в диапазоне измерения неорганических хлоридов в этаноле и бутаноле вычисляют по таблице 8.

Таблица 8 – Вычисления для общих хлоридов

Показатель	Этанол, мг/кг	Бутанол, мг/кг
Воспроизводимость R	$0{,}4172\ X^{0{,}7000}$	$0{,}03073\ (X + 16)$
Диапазон измерения	0,75–50,00	0,1–31,6
Примечание – X – концентрация общих хлоридов (мг/кг).		

15.1.2.2 Фактические неорганические сульфаты. Воспроизводимость R в диапазоне измерения фактических неорганических сульфатов в этаноле и бутаноле вычисляют по таблице 9.

Таблица 9 – Вычисления для фактических неорганических сульфатов

Показатель	Этанол, мг/кг	Бутанол, мг/кг
Воспроизводимость R	$1{,}2291\ (X+1{,}000 \cdot 10^{-4})^{0{,}6230}$	$0{,}04898\ (X + 25)$
Диапазон измерения	1,0–20,0	0,3–12,1
Примечание – X – концентрация неорганических сульфатов (мг/кг).		

15.1.2.3 Потенциальные сульфаты. Воспроизводимость R в диапазоне измерения потенциальных сульфатов в этаноле и бутаноле вычисляют по таблице 10.

Таблица 10 – Вычисления для потенциальных сульфатов

Показатель	Этанол, мг/кг	Бутанол, мг/кг
Воспроизводимость R	$0{,}9408\ (X+0{,}59494)^{0{,}8642}$	$0{,}08221\ (X+11)$
Диапазон измерения	1,0 – 20,0	0,3 –11,7
Примечание – X – концентрация потенциальных сульфатов (мг/кг).		

15.2 Смещение не определено из-за отсутствия стандартных образцов с известными значениями концентраций сульфата и хлорида в этаноле или бутаноле.

Примечание 8 – Если лаборатории необходимо определить степень извлечения из бутанола при обычной рабочей процедуре, следует приготовить матрицу исходных растворов с использованием 5000 ppm и 2000 ppm органического сульфата и хлорида соответственно (см. 8.7 и 8.8) в бутаноле, не содержащем сульфатов и хлоридов (см. 8.9). При межлабораторных испытаниях было установлено, что для получения стабильной в течение длительного времени матрицы исходных растворов следует использовать органический хлорид и сульфат для приготовления исходных растворов.

15.3 Прецизионность, приведенная в таблице 3, вычислена по 15.1.1.1– 15.1.2.3.

Приложение Х1
(справочное)

Контроль качества (QC)

Х1.1 Рабочие характеристики прибора или качество процедуры испытания подтверждают по результатам анализа образца контроля качества.

Х1.2 Перед проведением контроля процедуры измерения пользователь метода испытаний должен определить среднее значение и контрольные пределы образца QC (см. ASTM D 6299, ASTM D 6792 и MNL 7[1)]).

Х1.3 Для подтверждения статуса статистического контроля всего процесса испытаний фиксируют и анализируют результаты контроля качества по контрольным картам или другим статистически эквивалентным методам (см. ASTM D 6299, ASTM D 6792 и MNL 7[5)]). Причины получения любых отклонений от контрольных пределов должны быть тщательно исследованы. Результаты этого исследования могут, но не обязательно, указывать на необходимость повторной калибровки прибора.

Х1.4 При отсутствии в методе испытаний установленных требований к периодичности испытания образца QC она зависит от критичности измеряемого показателя, получаемой стабильности процесса испытаний и требований потребителя. Обычно при проведении испытаний образец QC анализируют ежедневно, наряду с анализом обычных образцов. Периодичность испытания образца QC увеличивают при анализе большого числа образцов. Если установлено, что испытания находятся под статистическим контролем, то периодичность проверок образца QC можно уменьшить. Прецизионность анализа для образцов QC должна соответствовать прецизионности метода.

Х1.5 Рекомендуется, чтобы образец QC, подвергаемый регулярным испытаниям, был представительным по отношению к анализируемому материалу. Должен быть обеспечен достаточный запас однородного и стабильного при предполагаемых условиях хранения образца QC на предполагаемый период его использования. Дополнительные указания по контролю качества и методы статистического контроля с использованием контрольных карт приведены в ASTM D 6299, ASTM D 6792 и MNL 7[5)].

[1)] Руководство по применению контрольных карт для контроля качества, 6-е изд., ASTM International, W. Conshohocken, PA.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение и наименование ссылочного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
ASTM D 1193–06(2011) Спецификация на воду реактивной чистоты	–	*
ASTM D 4052–11 Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API жидкостей цифровым плотномером	–	*
ASTM D 4057–12 Практика ручного отбора проб нефти и нефтепродуктов	NEQ	ГОСТ 31873–2012 Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб
ASTM D 4177–95(2010) Практика автоматического отбора проб нефти и нефтепродуктов	–	*
ASTM D 5827–09(2015) Анализ хлоридов и других анионов в охлаждающей жидкости для двигателя методом ионной хроматографии	–	*
ASTM D 6299–13 Практика применения статистических методов обеспечения качества и контрольных карт для оценки характеристик системы аналитических измерений	–	*
ASTM D 6792–13 Практическое применение системы качества в испытательных лабораториях нефтепродуктов и смазочных материалов	–	*
ASTM D 7318–13 Метод определения фактического неорганического сульфата в этаноле потенциометрическим титрованием	–	*
ASTM D 7328–13 Определение фактического и потенциального неорганического сульфата и общего неорганического хлорида в топливном этаноле методом ионной хроматографии с использованием ввода водных образцов	–	*
EN 15492:2012 Этанол в качестве компонента смешивания с бензином. Определение содержания неорганического хлорида и сульфата. Метод ионной хроматографии	IDT	ГОСТ EN 15492–2013 Этанол в качестве компонента бензина. Определение содержания неорганических хлоридов и серы. Метод ионной хроматографии
* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного стандарта. Примечание – В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов: - IDT – идентичные стандарты; - NEQ – неэквивалентные стандарты.		

УДК 661.722.1:543.34:543.544.14:006.354 МКС 71.080.60 IDT

Ключевые слова: топливный этанол, фактические неорганические сульфаты, потенциальные неорганические сульфаты, неорганические хлориды, определение содержания, ионная хроматография, прямой ввод образца, подавление

Редактор *А.А. Бражников*

Корректор *Л.В. Коретникова*

Компьютерная вёрстка *Е.К. Кузиной*

Подписано в печать 08.02.2016. Формат 60x84 1/8.
Усл. печ. л. 2,33. Тираж 40 экз. Зак. 3771.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru