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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 33018— 2014

ТОПЛИВО БАЗОВОЕ БИОДИЗЕЛЬНОЕ В100

Определение общего содержания моноглицеридов, диглицеридов, триглицеридов, свободного и общего глицерина газовой хроматографией

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной 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 и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии 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 20 октября 2014 г. № 71-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
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 мая 2015 г. № 473-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 33018—2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2016 г.

5 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ASTM D 6584-13 «Стандартный метод определения общих моноглицеридов, общих диглицеридов, общих триглицеридов, свободного и общего глицерина в метиловых эфирах биодизельного топлива B100 газовой хроматографией», IDT(Standard test method for determination of total monoglycerides, total diglycerides, total triglycerides, and free and total glycerin in B100 biodiesel methyl esters by gas chromatography.

Стандарт разработан подкомитетом D02.04.0L «Газохроматографические методы» Комитета ASTM D02 «Нефтяные топлива и смазочные материалы».

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, стандартов ASTM, на которые даны ссылки, имеются в Федеральном агентстве по стандартизации и метрологии.

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

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, 2015

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

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 1
4 Сущность метода 2
5 Назначение и применение 2
6 Аппаратура 2
7 Реактивы и материалы 3
8 Подготовка аппаратуры 3
9 Калибровка и стандартизация 3
10 Проведение испытаний 5
11 Вычисления и протокол испытаний 6
12 Прецизионность и смещение 7
Приложение Х1 (справочное) Стандартная смесь и примеры хроматограмм для улучшения идентификации пиков 9
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным межгосударственным стандартам 14

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ТОПЛИВО БАЗОВОЕ БИОДИЗЕЛЬНОЕ В100

Определение общего содержания моноглицеридов, диглицеридов, триглицеридов, свободного и общего глицерина газовой хроматографией

Biodiesel B100 blend stock. Determination of total monoglycerides, total diglycerides, total triglycerides, free and total glycerin by gas chromatography

Дата введения — 2016—07—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод количественного определения общего содержания моноглицеридов, диглицеридов, триглицеридов, свободного и общего глицерина в базовом биодизельном топливе В100 на основе метиловых эфиров жирных кислот методом газовой хроматографии. Диапазон определения содержания моноглицеридов составляет 0,009 % масс. — 0,77860 % масс., диглицеридов 0,092353 % масс. — 0,54475 % масс. и триглицеридов 0,00092857 % масс. — 1,3881 % масс. Диапазон определения содержания свободного глицерина составляет 0,0005714 % масс. — 0,019533 % масс., общего глицерина — 0,0090714 % масс. — 0,42767 % масс.

Метод не используют для определения метиловых эфиров кокосового и пальмового масел, полученных из лауринового масла.

1.2 Значения в единицах системы СИ считаются стандартными.

1.3 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его использованием. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил по технике безопасности и охране здоровья, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его 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 4307 Standard practice for preparation of liquid blends for use as analytical standards (Стандартная практика приготовления жидких смесей для использования в качестве аналитических стандартов)

ASTM E 355 Standard practice for gas chromatography terms and relationships (Стандартная практика по терминам и соотношениям в газовой хроматографии)

ASTM E 594 Standard practice for testing flame ionization detectors used in gas or supercritical fluid chromatography (Стандартная практика проверки пламенно-ионизационных детекторов, используемых в газовой или сверхкритической жидкостной хроматографии).

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 Определения

3.1.1 **базовое биодизельное топливо В100** (biodiesel B100): Топливо из моноалкиловых эфиров длинноцепочечных жирных кислот, полученных из растительных масел или животных жиров, обозначаемое В100.

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

Издание официальное

3.1.2 **связанный глицерин** (bonded glycerin): Глицерин, входящий в состав молекул моно-, ди- и триглицеридов.

3.2 Определения терминов, характерных для настоящего стандарта

3.2.1 **общий глицерин** (total glycerin): Количество свободного и связанного глицерина.

3.3 В настоящем стандарте использованы общие газохроматографические методы, термины и определения. Более подробная информация приведена в ASTM E 355 и ASTM E 594.

4 Сущность метода

4.1 Образец после силилирования N-метил-N-триметилсилил-трифторацетамидом (MSTFA) анализируют методом газовой хроматографии. Калибровку проводят с использованием двух внутренних стандартов и четырех эталонных материалов. Моно-, ди- и триглицериды определяют путем сравнения со стандартными образцами моноолеина, диолеина и триолеина соответственно. Содержание связанного глицерина в образце вычисляют с использованием средних коэффициентов пересчета для моно-, ди- и триглицеридов.

5 Назначение и применение

5.1 Содержание свободного и связанного глицерина характеризует качество базового биодизельного топлива. Высокое содержание свободного глицерина может привести к проблемам при хранении или в топливной системе в связи с разложением глицерина. Высокое содержание общего глицерина может привести к засорению инжектора и образованию отложений на форсунках, поршнях и клапанах.

6 Аппаратура

6.1 Хроматографическая система

Конкретные обозначения и определения приведены в ASTM E 355.

6.1.1 Газовый хроматограф (GC)

Рабочие условия системы должны соответствовать требованиям, приведенным в таблице 1.

Таблица 1 — Рабочие условия

Параметр	Значение	
Инжектор		
Холодный ввод пробы непосредственно в колонку		
Объем пробы	1 мкл	
Программирование температуры колонки		
Начальная температура	50 °С	Выдерживают 1 мин
Скорость 1	15 °С/мин до 180 °С	
Скорость 2	7 °С/мин до 230 °С	
Скорость 3	30 °С/мин до 380 °С	Выдерживают 10 мин
Детектор		
Тип	Пламенно-ионизационный	
Температура	380 °С	
Газ-носитель		
Тип	Водород или гелий	
Скорость потока	3 $см^3$/мин	Измеряют при 50 °С

6.1.2 Открытая капиллярная колонка с нанесенной неподвижной фазой из сшитого 5 %-ного фенил-полидиметилсилоксана с верхним температурным пределом не ниже 400 °С. Применяют колонки

длиной 10 или 15 м, внутренним диаметром 0,32 мм, с толщиной пленки неподвижной фазы 0,1 мкм. Можно использовать другие колонки с лучшей или эквивалентной хроматографической эффективностью и селективностью. Рекомендуется между инжектором и аналитической колонкой устанавливать высокотемпературную предколонку длиной от 2 до 5 м внутренним диаметром 0,53 мм. Это позволит использовать устройство для автоматического ввода проб (автосамплер), а также увеличит срок службы колонки.

6.2 Электронная система сбора данных

6.2.1 Рекомендуется использовать интегратор или компьютер, обеспечивающий графическое и цифровое оформление результатов хроматографического анализа в реальном времени. Площади пиков и времена удерживания измеряют с помощью компьютерной программы или электронного интегрирования.

6.2.2 Система должна обеспечивать выполнение многоуровневых калибровок по типу внутреннего стандарта и вычисление коэффициента корреляции r^2 и внутреннего стандарта для каждого набора данных.

7 Реактивы и материалы

7.1 Чистота реактивов

Для испытаний используют реактивы квалификации ч. д. а. Если нет других указаний, предполагается, что реактивы соответствуют спецификациям Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества[1]. Можно использовать реактивы другой квалификации при подтверждении их чистоты, обеспечивающей аналогичную точность определения.

7.2 *н*-Гептан, ч. д. а.

7.3 N-метил-N-триметилсилилтрифторацетамид (MSTFA), ч. д. а.

7.4 Пиридин, ч. д. а.

7.5 Газ-носитель — водород или гелий высокой чистоты. Рекомендуется дополнительная очистка с использованием молекулярных сит или других подходящих средств удаления воды, кислорода и углеводородов. Давление должно обеспечивать постоянный расход газа-носителя.

7.6 Микрошприцы вместимостью 100 и 250 мкл.

7.7 Виалы вместимостью 10 $см^3$ с навинчивающейся крышкой с септой, покрытой политетрафторэтиленом (PTFE).

8 Подготовка аппаратуры

Устанавливают и кондиционируют колонку в соответствии с инструкциями изготовителя или поставщика. После кондиционирования подсоединяют выходное отверстие колонки ко входу пламенно-ионизационного детектора и проверяют герметичность системы. При обнаружении утечки затягивают или заменяют фитинги и повторно проверяют герметичность.

9 Калибровка и стандартизация

9.1 Приготовление калибровочных стандартов

Готовят калибровочные стандарты, используя чистые химические соединения, приведенные в таблице 2, по ASTM D 4307. Взвешивают компоненты непосредственно в мерных колбах и регистрируют массу с точностью до 0,1 мг. Доводят содержимое колб до метки пиридином. Калибровочные стандарты хранят в холодильнике.

---

[1] Reagent Chemicals, American Chemical Society Specificatios, American Chemical Society, Washigton, D.C. (Химические реактивы. Спецификация Американского химического общества, Вашингтон, округ Колумбия). Предложения по проверке реактивов, не входящих в списки Американского химического общества — см. Analar Snandards 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).

Таблица 2 — Калибровочные стандарты

Наименование	Номер CAS	Приблизительная масса, мг	Вместимость мерной колбы, $см^3$
Глицерин	56-81-5	25	50
1-Моно [*цис*-9-октадеценоил]-рац-глицерол (моноолеин)	111-03-5	50	10
1,3-Ди [*цис*-9-октадеценоил] глицерол (диолеин)	2465-32-9	50	10
1,2,3-Три [*цис*-9-октадеценоил] глицерол (триолеин)	122-32-7	50	10
(S)-(-)-1,2,4-бутантриол (внутренний стандарт 1)	42890-76-6	25	25
1,2,3-тридеканолилглицерол (трикаприн) (внутренний стандарт 2)	621-71-6	80	10

9.2 Стандартные растворы

Готовят пять стандартных растворов, приведенных в таблице 3. Для этого микрошприцем переносят указанные в таблице 3 объемы базовых растворов в виалы по 7.7, затем добавляют в каждый раствор по 100 мкл MSTFA. Закрывают виалы и встряхивают. Выдерживают виалы 15—20 мин при температуре окружающей среды. Добавляют в каждую виалу приблизительно 8 $см^3$ *н*-гептана и встряхивают.

Таблица 3 — Стандартные растворы

Компонент	Содержание компонента в стандартном растворе				
	1	2	3	4	5
Базовый раствор глицерина, мкл	10	30	50	70	100
Базовый раствор моноолеина, мкл	20	50	100	150	200
Базовый раствор диолеина, мкл	10	20	40	70	100
Базовый раствор триолеина, мкл	10	20	40	70	100
Базовый раствор бутантриола, мкл	100	100	100	100	100
Базовый раствор трикаприна, мкл	100	100	100	100	100

9.3 Хроматографический анализ

При использовании устройства для автоматического ввода проб переносят аликвоту раствора в стеклянную виалу для газовой хроматографии и укупоривают крышкой, покрытой PTFE.

9.4 Стандартизация

Анализируют растворы образца и калибровочные стандарты в одинаковых рабочих условиях. Вводят 1 мкл реакционной смеси в устройство для холодного ввода пробы непосредственно в колонку и начинают анализ. Получают хроматограмму и отчет по площади пиков. Для каждого компонента каждого стандартного вещества определяют соотношение коэффициента чувствительности детектора rsp_i и соотношение сумм amt_i по формулам:

$$rsp_i = \frac{A_i}{A_s}, \quad (1)$$

где A_i — площадь пика стандартного вещества;
A_s — площадь пика внутреннего стандарта:

$$amt_i = \frac{W_i}{W_s}, \quad (2)$$

где W_i — масса стандартного вещества;
W_s — масса внутреннего стандарта.

9.4.1 Для каждого стандартного вещества строят калибровочные кривые зависимости соотношения коэффициентов чувствительности детектора rsp_i от соотношения сумм amt_i.

9.5 Вычисляют значение коэффициента корреляции r^2 для каждого стандартного вещества в калибровочном растворе по формуле (3). Значение r^2 должно быть не менее 0,99. Если приведенные для

r^2 требования не выполнены, проводят повторную калибровку или проверку параметров прибора и аппаратурного обеспечения:

$$r = \frac{(\sum xy)^2}{(\sum x^2)(\sum y^2)}, \quad (3)$$

$$x = X_i - \bar{x}; \quad (4)$$

$$y = Y_i - \bar{y}, \quad (5)$$

где X_i — amt_i, соотношение для одного результата обработки данных;
x — среднеарифметическое значение amt_i всех соотношений результатов обработки данных;
Y_i — соответствующее соотношение коэффициентов чувствительности детектора rsp_i;
y — среднеарифметическое значение всех соотношений коэффициентов чувствительности детектора rsp_i.

9.6 Калибровочная функция

Вычисляют калибровочную функцию каждого стандарта по формуле

$$\frac{A_x}{A_{is}} = \left[a_x \left(\frac{W_x}{W_{is}} \right) \right] + b_x, \quad (6)$$

где A_x — площадь пика стандартного вещества;
A_{is} — площадь пика внутреннего стандарта;
a_x — наклон калибровочной функции;
W_x — масса стандартного вещества, мг;
W_{is} — масса внутреннего стандарта, мг;
b_x — отрезок, отсекаемый на координатной оси калибровочной кривой.

10 Проведение испытаний

10.1 Устанавливают рабочие условия аппаратуры в соответствии с таблицей 1. Взвешивают приблизительно 100 мг образца с точностью до 0,1 мг непосредственно в виале с септой по 7.7. Микрошприцем добавляют точно 100 мкл каждого внутреннего стандарта и MSTFA. Встряхивают содержимое виалы и выдерживают 15—20 мин при температуре окружающей среды, затем добавляют в виалу приблизительно 8 $см^3$ *н*-гептана и снова встряхивают.

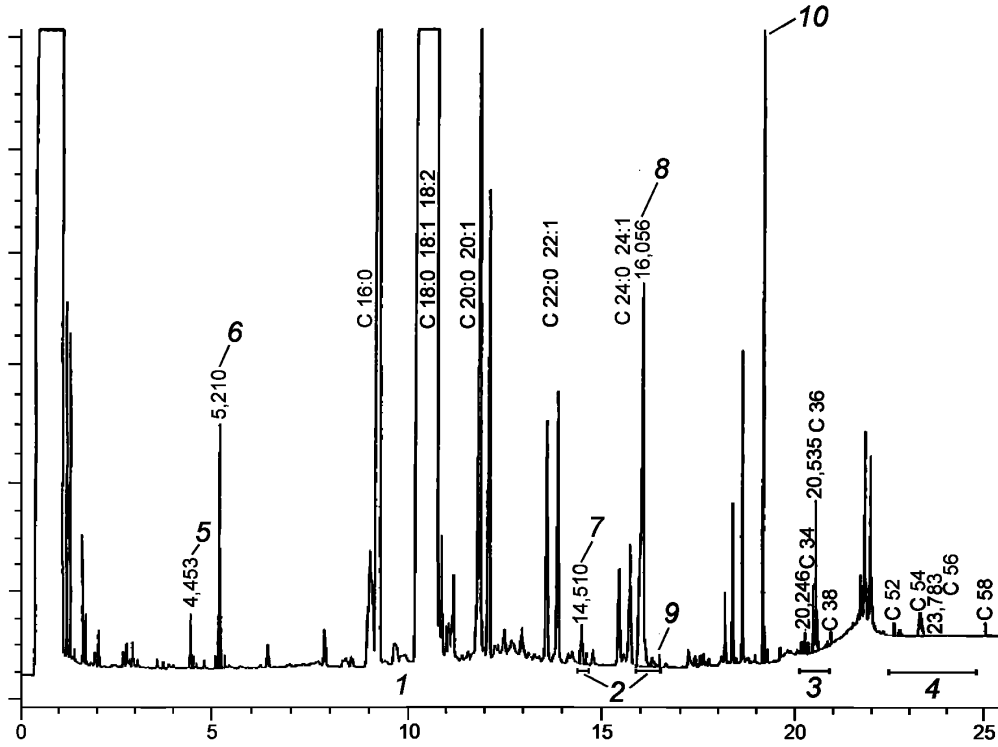
10.2 Вводят 1 мкл полученной смеси в устройство для холодного ввода пробы в колонку и анализируют. Получают хроматограмму и отчет по площадям пиков.

10.3 Идентификация пиков

Идентифицируют пики сравнением времени удерживания с временами удерживания внутренних стандартов. Для идентификации дополнительных пиков используют относительные времена удерживания, приведенные в таблице 4, и стандартную хроматограмму, приведенную на рисунке 1. Моно-, ди- и триглицериды разделяются в зависимости от числа атомов углерода (C_n).

Таблица 4 — Приблизительные относительные времена удерживания

Наименование компонента	Внутренний стандарт	Относительное время удерживания
Глицерин	1	0,85
1,2,4-бутантриол, внутренний стандарт 1		1,00
Монопальмитин	2	0,76
Моноолеин, монолинолеин, монолиноленин и моностеарин	2	0,83—0,86
Трикаприн, внутренний стандарт 2		1,00
Диглицериды	2	1,05—1,09
Триглицериды	2	1,16—1,31



1 — эфиры; *2* — моноглицериды; *3* — диглицериды; *4* — триглицериды; *5* — глицерин; *6* — бутантриол (внутренний стандарт 1); *7* — монопальмитин; *8* — моноолеин, монолинолеин, монолиноленин; *9* — моностеарин; *10* — трикаприн (внутренний стандарт 2)

Рисунок 1 — Стандартная хроматограмма

10.4 Хроматограмма моноглицеридов состоит из четырех перекрывающихся пиков с относительными временами удерживания (RRT) 0,76 и от 0,83 до 0,86 по отношению к внутреннему стандарту трикаприну. Два пика метиловых эфиров с числом атомов углерода 24 и временами удерживания от 0,80 до 0,82 не учитываются при вычислении содержания моноглицеридов.

10.5 Диглицериды в основном разделяются в зависимости от числа атомов углерода, однако полное разделение пиков не происходит при наличии двойных связей в молекуле. Группу из трех—четырех пиков с RRT от 1,05 до 1,09 (CN 34, 36 и 38) относят к диглицеридам. Триглицериды также разделяют по числу атомов углерода. При вычислении содержания триглицеридов должны быть учтены пики с RRT от 1,16 до 1,31 (CN 52, 54, 56 и 58).

11 Вычисления и протокол испытаний

11.1 После идентификации пиков измеряют площади пиков глицерина, моно-, ди- и триглицеридов. Используя наклон калибровочной кривой и точку ее пересечения с осью *y*, вычисляют содержание компонентов по нижеприведенным формулам.

11.1.1 Содержание глицерина *G*, % масс., вычисляют по формуле

$$G = \left[\frac{W_{is1}}{a_g}\right]\left(\left[\frac{A_g}{A_{is1}}\right] - b_g\right)\left[\frac{100}{W}\right], \quad (7)$$

где W_{is1} — масса внутреннего стандарта 1, мг;
a_g — наклон калибровочной кривой;
A_g — площадь пика глицерина;
A_{is1} — площадь пика внутреннего стандарта 1;
b_g — отрезок, отсекаемый на оси координат, калибровочной кривой;
W — масса пробы, мг.

11.1.2 Содержание индивидуальных глицеридов GI_j,% масс., вычисляют по формуле

$$GI_j = \left[\frac{W_{is2}}{a_{ol}}\right]\left(\left[\frac{A_{glj}}{A_{is2}}\right] - b_{ol}\right)\left[\frac{100}{W}\right], \quad (8)$$

где W_{is2} — масса внутреннего стандарта 2, мг;
a_{ol} — отрезок, отсекаемый на оси координат калибровочной кривой для моно-, ди- или триолеина;
A_{glj} — площадь пика индивидуального глицерида;
A_{is2} — площадь пика внутреннего стандарта 2;
b_{ol} — отрезок, отсекаемый на оси координат калибровочной кривой для моно-, ди- или триолеина;
W — масса пробы, мг.

11.1.3 Вычисление содержания общего глицерина

Содержание общего глицерина вычисляют по формуле

Общий глицерин = свободный глицерин + связанный глицерин, (9)

где свободный глицерин — содержание глицерина, вычисленное по формуле (7);

связанный глицерин — $\Sigma(GI_M, GI_D, GI_T)$,

где GI_M = 0,2591 · Σ моноглицеридов, вычисленную по формуле (8), % масс.;
GI_D = 0,1488 · Σ диглицеридов, вычисленную по формуле (8), % масс.;
GI_T = 0,1044 · Σ триглицеридов, вычисленную по формуле (8), % масс.

11.2 Регистрируют общее содержание моно-, ди-, триглицеридов, а также содержание свободного и общего глицерина с точностью до 0,001 % масс.

12 Прецизионность и смещение

12.1 Прецизионность настоящего метода определена по результатам статистического анализа 2012 результатов межлабораторных исследований[1)], полученных в 11 лабораториях на 14 образцах базового биодизельного топлива В100 из разных источников.

12.1.1 Повторяемость

Расхождение между результатами последовательных определений, полученными одним и тем же оператором на одной той же аппаратуре при постоянных рабочих условиях на идентичном испытуемом материале при нормальном и правильном выполнении метода испытания в течение длительного времени, будет превышать следующие значения в одном случае из двадцати.

12.1.1.1 Повторяемость r определения содержания общего глицерина вычисляют по формуле

$$r = 0{,}76 \cdot 10^{-1} TG^{0{,}73}, \quad (10)$$

где TG — вычисленное содержания общего глицерина, % масс.

12.1.1.2 Повторяемость r определения свободного глицерина вычисляют по формуле

$$r = 0{,}195 \cdot 10^{-1}(FG + 0{,}0001)^{0{,}27}, \quad (11)$$

где FG — вычисленное содержания свободного глицерина, % масс.

12.1.1.3 Повторяемость r определения общего содержания моноглицеридов вычисляют по формуле

$$r = 0{,}78 \cdot 10^{-1} \cdot M^{0{,}62}, \quad (12)$$

где M — общее содержание моноглицеридов, % масс.

12.1.1.4 Повторяемость r определения общего содержания диглицеридов вычисляют по формуле

$$r = 0{,}334 D^{0{,}93}, \quad (13)$$

где D — общее содержание диглицеридов, % масс.

12.1.1.5 Повторяемость r определения общего содержания триглицеридов вычисляют по формуле

$$r = 0{,}12 T^{0{,}678}, \quad (14)$$

где T — общее содержание диглицеридов, % масс.

[1)] Подтверждающие данные можно получить в ASTM International Headquarters при запросе исследовательского отчета RR:D02-1756.

12.1.2 Воспроизводимость

Расхождение между результатами двух единичных и независимых определений, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном материале, при нормальном и правильном выполнении метода испытания в течение длительного времени, будет превышать следующие значения только в одном случае из двадцати.

12.1.2.1 Воспроизводимость R определения содержания общего глицерина вычисляют по формуле

$$R = 0{,}29TG^{0{,}73}, \quad (15)$$

где TG — вычисленное содержания общего глицерина, % масс.

12.1.2.2 Воспроизводимость R определения содержания свободного глицерина вычисляют по формуле

$$R = 0{,}246 \cdot 10^{-1}(FG + 0{,}0001)^{0{,}27}, \quad (16)$$

где FG — вычисленное содержания свободного глицерина, % масс.

12.1.2.3 Воспроизводимость R определения общего содержания моноглицеридов вычисляют по формуле

$$R = 0{,}46 \cdot M^{0{,}62}, \quad (17)$$

где M — общее содержание моноглицеридов, % масс.

12.1.2.4 Воспроизводимость R определения общего содержания диглицеридов вычисляют по формуле

$$R = 0{,}784D^{0{,}93}, \quad (18)$$

где D — общее содержание диглицеридов, % масс.

12.1.2.5 Воспроизводимость R определения общего содержания триглицеридов вычисляют по формуле

$$R = 1{,}08T^{0{,}687}, \quad (19)$$

где T — общее содержание диглицеридов, % масс.

12.2 Смещение

Смещение не определено из-за отсутствия принятого эталонного материала, пригодного для определения смещения настоящего метода.

Приложение Х1
(справочное)

Стандартная смесь и пример хроматограмм для улучшения идентификации пиков

Х1.1 Общая информация

Х1.1.1 Разное исходное сырье и разные методы переэтерификации, используемые при изготовлении базового биодизельного топлива В100, могут привести к получению разных хроматограмм для разных образцов, что может затруднить идентификацию моно-, ди- и триглицеридов. В настоящем стандарте (см. 10.3) приведена подробная идентификация пиков путем сравнения времени удерживания пиков внутренних стандартов — моно-, ди и триглицеридов, которые разделяются в зависимости от числа атомов углерода (CN).

В настоящем приложении приведена информация, облегчающая идентификацию пиков. В настоящем приложении не рассматриваются все образцы базового биодизельного топлива В100 и сырья для него.

Х1.1.2 На разделение глицеридов в базовом биодизельном топливе В100 влияют используемые хроматографические системы, типы колонок, а также степень их износа. В соответствии с разделом 6 можно использовать колонки разных конфигураций и широкий спектр хроматографических систем. Хроматограммы, приведенные в настоящем приложении, были получены с использованием высокотемпературной колонки (температура колонки не более 430 °С) длиной 12 м, внутренним диаметром 0,53 мм с толщиной пленки нанесенной неподвижной фазы из сшитого 5 %-ного фенил-полидиметилсилоксана 0,16 мкм. Между инжектором и аналитической колонкой была установлена высокотемпературная предколонка длиной 2 м, внутренним диаметром 0,53 мм. Хроматограммы были получены с использованием гелия в качестве газа-носителя при постоянной скорости потока 3 $см^3$/мин. Это позволило получить примеры сопоставимых хроматограмм. В разных лабораториях полученные хроматограммы могут отличаться от приведенных ниже, что обусловлено используемыми хроматографическими системами и их конфигурациями.

Х1.2 Реактивы и материалы

Х1.2.1 Чистота реактивов

Для испытаний используют реактивы квалификации ч. д. а. Если нет других указаний, предполагается, что реактивы соответствуют спецификациям Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества. Можно использовать реактивы другой квалификации при подтверждении их чистоты, обеспечивающей аналогичную точность определения.

Х1.2.2 1-Моноолеоил-рац-глицерин (моноолеин), CAS № 111-03-5.

Х1.2.3 1-Монопальмитоил-рац-глицерин (монопальмитин), ч. д. а., CAS № 542-44-9.

Х1.2.4 1-Моностеароил-рац-глицерин (моностеарин), CAS № 123-94-4.

Х1.2.5 Пиридин, ч. д. а.

Х1.2.6 N-метил-N-триметилсилилтрифторацетамид (MSTFA), ч. д. а.

Х1.2.7 *н*-Гептан, ч. д. а.

Х1.3 Приготовление стандартного раствора моноглицеридов

Х1.3.1 Для идентификации отдельных моноглицеридов в базовом биодизельном топливе В100 следует использовать эталонные стандарты моноглицеридов. Хроматограмму эталонных стандартов можно использовать для точного определения времени удерживания моноглицеридов, которую затем можно совместить с хроматограммой для В100 для облегчения идентификации пиков. На рисунках Х1.1 и Х1.2 показано совмещение хроматограмм имеющихся в продаже стандартов моноглицеридов и двух типичных видов базового биодизельного топлива В100.

Х1.3.1.1 Смесь моноглицеридов

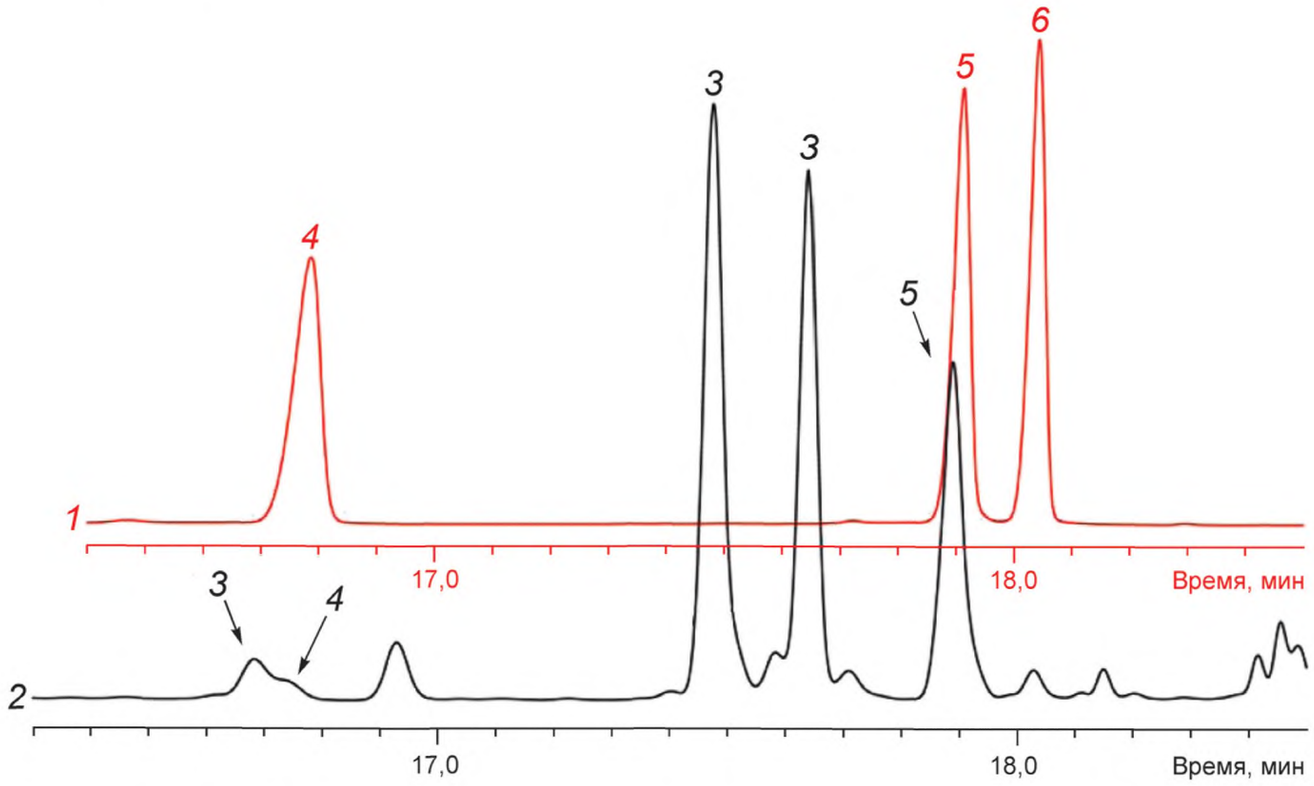
Готовят стандартную смесь моноглицеридов, содержащую моноолеин, моностеарин и монопальмитин. Можно использовать имеющуюся в продаже смесь или ее приготовить растворением приблизительно по 100 мг каждого моноглицерида в 10 $см^3$ пиридина. Эту смесь можно использовать для приготовления стандартного раствора.

Х1.3.2 Приготовление стандартного раствора моноглицеридов

Переносят 100 мкл смеси моноглицеридов (см. Х1.3.1.1) и 100 мкл MSTFA в виалу по 7.7, закрывают виалу и встряхивают. Избегают контакта с влагой. Выдерживают от 15 до 20 мин при температуре окружающей среды. Затем добавляют в виалу приблизительно 8 $см^3$ *н*-гептана и перемешивают встряхиванием.

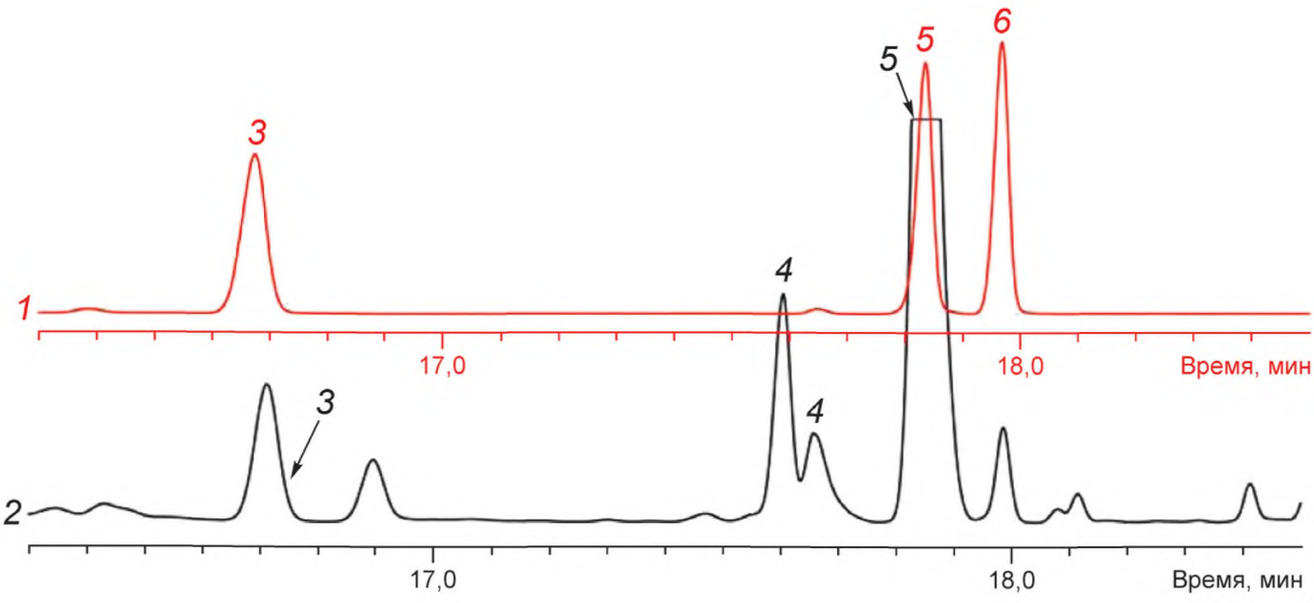
Х1.3.3 Хроматографический анализ

При использовании автосамплера переносят аликвоту раствора стандарта в стеклянную виалу для газовой хроматографии и закрывают крышкой по 7.7. Анализируют стандарт моноглицеридов в соответствии с разделом 10.



1 — смесь моноглицеридов, имеющаяся в продаже; *2* — базовое биодизельное топливо В100 на основе канолы; *3* — FAME; *4* — монопальмитин; *5* — моноолеин; *6* — моностеарин

Рисунок Х1.1 — Совмещенные хроматограммы базового биодизельного топлива В100 на основе канолы и стандартного раствора моноглицеридов



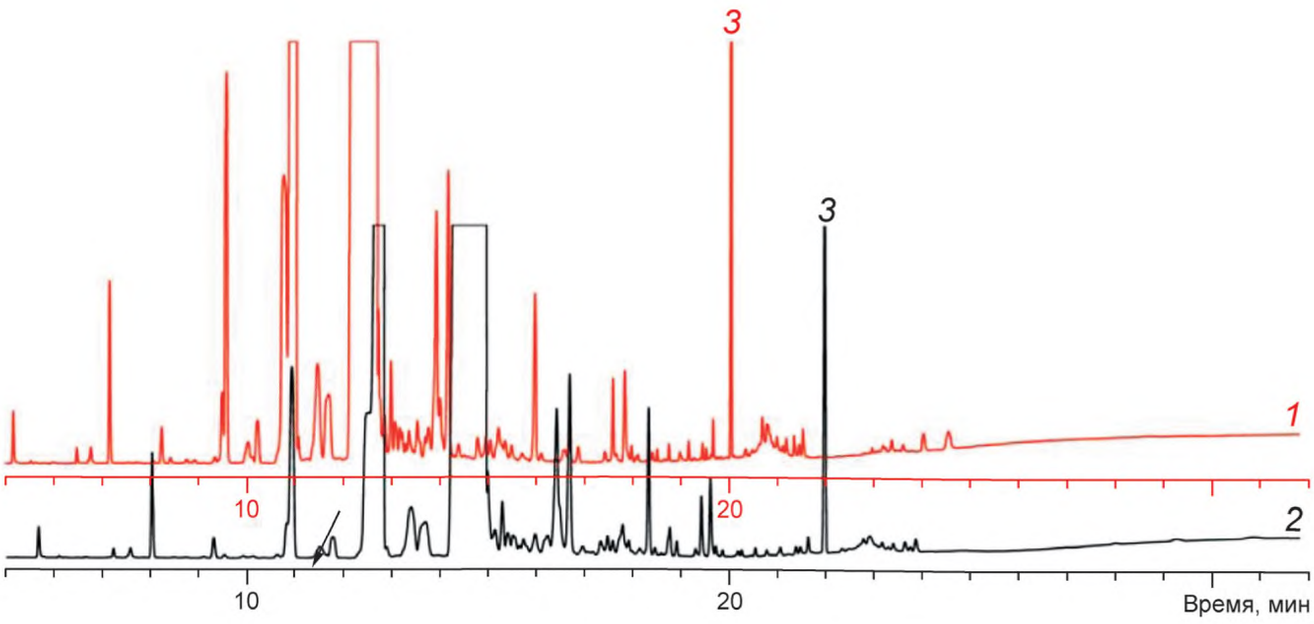
1 — смесь моноглицеридов, имеющаяся в продаже; *2* — базовое биодизельное топливо В100 на основе сои; *3* — монопальмитин; *4* — FAME; *5* — моноолеин; *6* — моностеарин

Рисунок Х1.2 — Совмещенные хроматограммы базового биодизельного топлива В100 на основе сои и стандартного раствора моноглицеридов

X1.4 Отличие хроматографии, выполняемой при постоянном давлении, по сравнению с выполняемой при постоянной скорости потока

X1.4.1 Параметры многих газовых хроматографов обеспечивают работу в режиме постоянной скорости потока газа-носителя или постоянного давления. Электронная система регулирования давления, установленная на многих современных хроматографах, обеспечивает работу при постоянном расходе или постоянном давлении. Старые хроматографические системы, если они не модифицированы путем включения электронного контроля давления, обычно работают при постоянном давлении.

X1.4.2 В зависимости от режима работы хроматографической системы рассматриваемые области (моно-, ди- и триглицериды) могут не совпадать с приведенными в настоящем стандарте. На рисунке X1.3 приведен анализ пробы сначала при контроле постоянного расхода, а затем — при контроле постоянного давления, все остальные условия идентичны. Следует отметить, что время удерживания пика смещается в зависимости от режима работы системы.



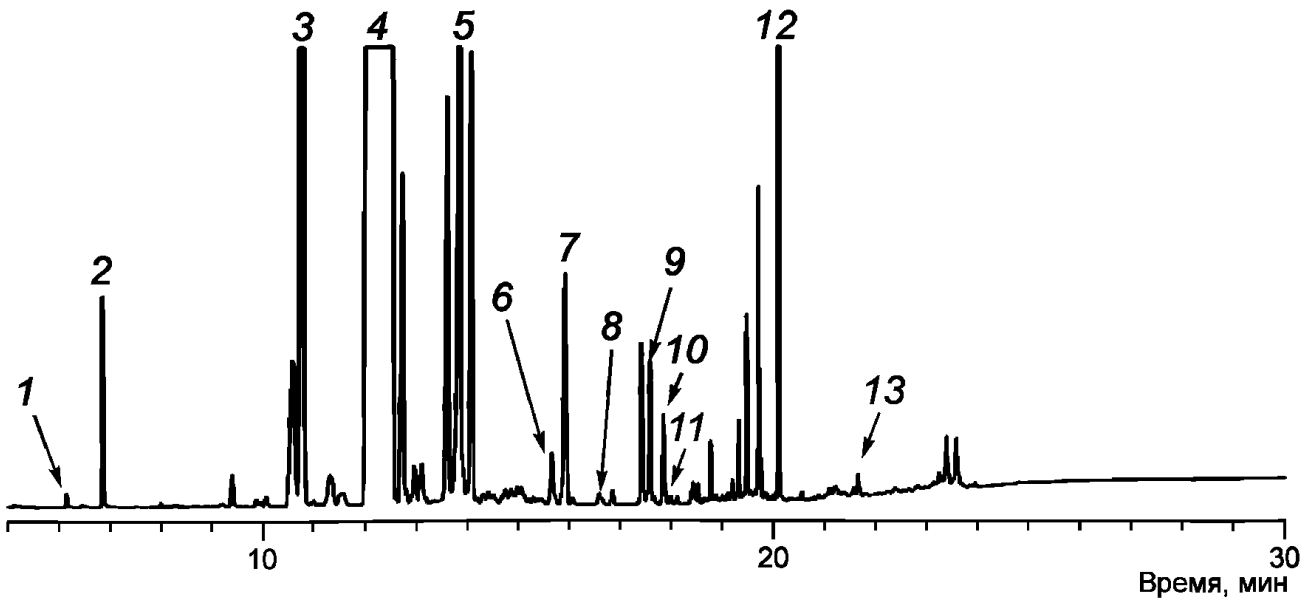
1 — хроматограмма при постоянной скорости потока; *2* — хроматограмма при постоянном давлении; *3* — внутренний стандарт 2

Примечание — Верхняя хроматограмма была получена при постоянной скорости потока газа-носителя 3 см^3/мин, нижняя — при постоянном давлении, измеренном при скорости потока 3 см^3/мин и температуре 50 °С. Остальные параметры не менялись.

Рисунок X1.3 — Совмещение хроматограмм образца базового биодизельного топлива В100 из смешанного сырья

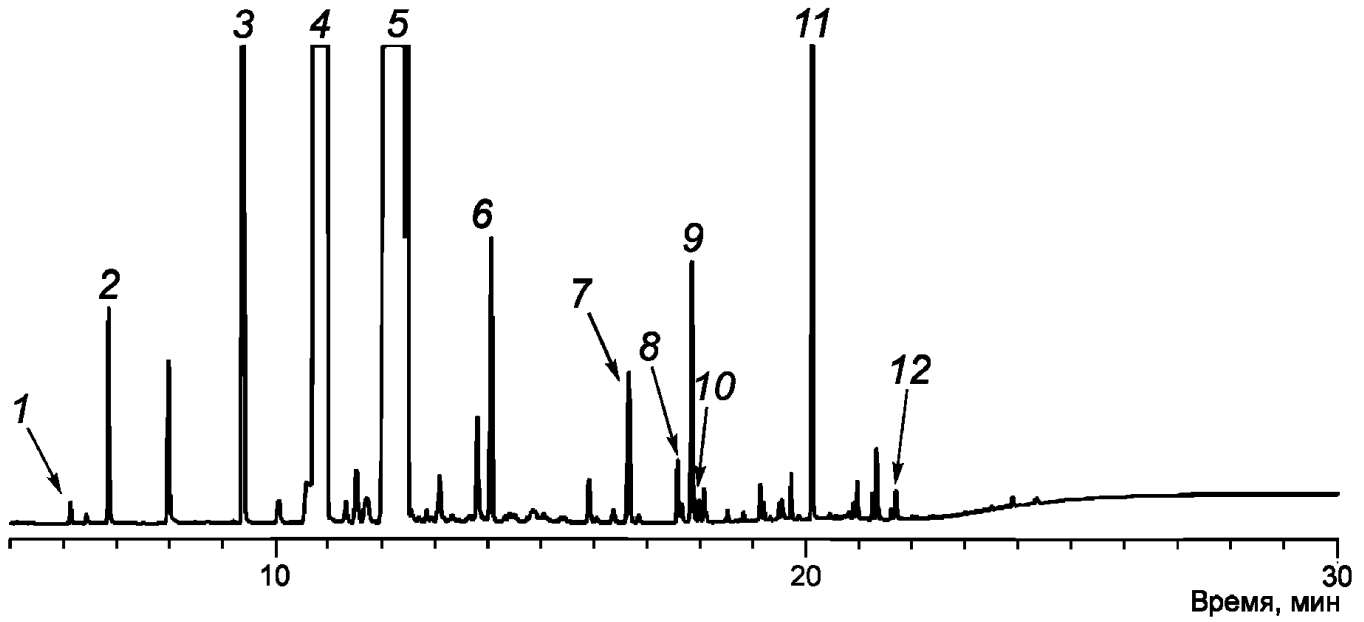
X1.5 Дополнительные примеры хроматограмм

X1.5.1 Образцы анализировались с использованием гелия в качестве газа-носителя с постоянной скоростью потока через колонку 3 см^3/мин. На рисунках X1.4—X1.6 приведены примеры хроматограмм базового биодизельного топлива В100 из разных видов сырья для иллюстрации изменений, которые могут происходить при выполнении метода настоящего стандарта. Также приведена идентификация пиков.



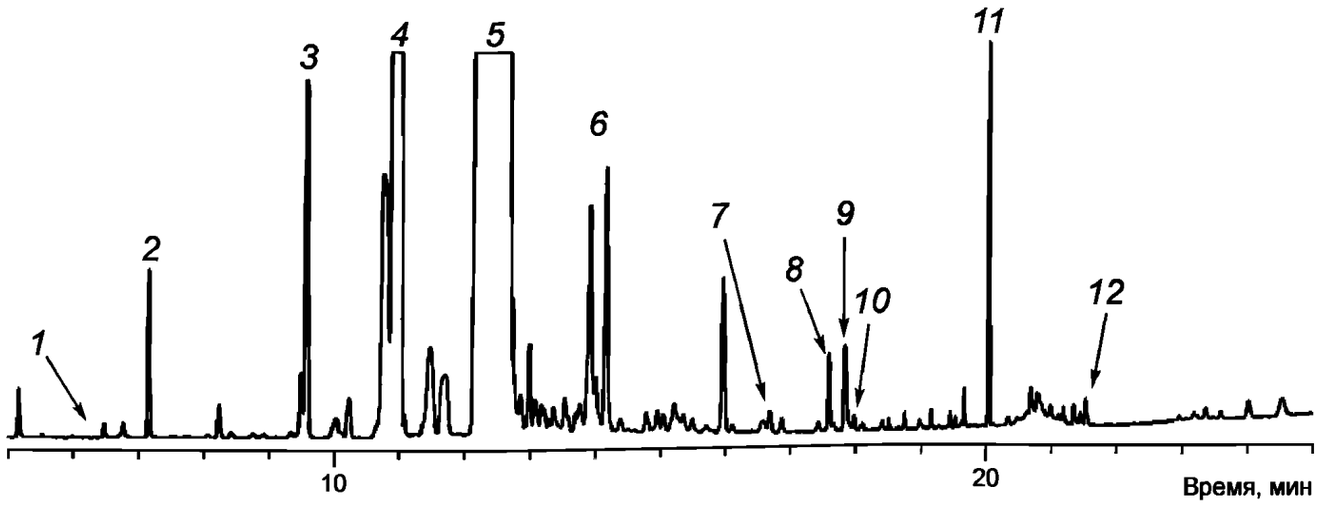
1 — глицерин; *2* — внутренний стандарт 1; *3* — FAME с числом атомов углерода 16; *4* — FAME с числом атомов углерода 18; *5* — FAME с числом атомов углерода 20; *6* — С22:1; *7* — С22:0; *8* — монопальмитин; *9* — С24:0; *10* – моноолеин; *11* — моностеарин; *12* — внутренний стандарт 2; *13* — диолеин

Рисунок Х1.4 — Хроматограмма базового биодизельного топлива В100 на основе канолы



1 — глицерин; *2* — внутренний стандарт 1; *3* — соединения с 14 атомами углерода; *4* — соединения с 16 атомами углерода; *5* — соединения с 18 атомами углерода; *6* — соединения с 20 атомами углерода; *7* — монопальмитин; *8* — С24:0; *9* — моноолеин; *10* — моностеарин; *11* — внутренний стандарт 2; *12* — диолеин

Рисунок Х.1.5 — Хроматограмма базового биодизельного топлива В100 на основе пальмового масла



1 — глицерин; *2* — внутренний стандарт 1; *3* — соединения с 14 атомами углерода; *4* — соединения с 16 атомами углерода; *5* — соединения с 18 атомами углерода; *6* — соединения с 20 атомами углерода; *7* — монопальмитин; *8* — С24:0; *9* — моноолеин; *10* — моностеарин; *11* — внутренний стандарт 2; *12* — диолеин

Рисунок Х.1.6 — Хроматограмма базового биодизельного топлива В100 на основе смешанного сырья

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
ASTM D 4307-10	—	*
ASTM E 355-07	—	*
ASTM E 594-11	—	*
* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного стандарта. Перевод данного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.		

УДК 665.753.4:547.426.2:543.544.32:006.354 МКС 75.160.20 IDT

Ключевые слова: базовое биодизельное топливо В100, определения содержания общих моноглицеридов, диглицеридов, триглицеридов, свободного и общего глицерина, газовая хроматография

Редактор *Л.С. Зимилова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Ю.М. Прокофьева*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 30.07.2015. Подписано в печать 01.09.2015. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 1,70. Тираж 36 экз. Зак. 2909.

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

gost.e-ecolog.ru