МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

**ГОСТ
EN 12177—
2013**

НЕФТЕПРОДУКТЫ ЖИДКИЕ
БЕНЗИН

Определение содержания бензола газохроматографическим методом

(EN 12177:1998, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены 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 аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 14 ноября 2013 г. № 44-2013)

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
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Настоящий стандарт идентичен европейскому региональному стандарту EN 12177:1998 Liquid petroleum products – Unleaded petroleum – Determination of benzene content by gas chromatography (Нефтепродукты жидкие. Неэтилированный бензин. Определение содержания бензола методом газовой хроматографии).

Настоящий стандарт разработан на основе ГОСТ Р ЕН 12177—2008 «Жидкие нефтепродукты. Бензин. Определение содержания бензола газохроматографическим методом».

Стандарт разработан техническим комитетом CEN/TC 19 «Газообразные и жидкие топлива, смазочные материалы и родственные продукты нефтяного, синтетического и природного происхождения».

Перевод с английского языка (en).

Официальные экземпляры европейского регионального стандарта, на основе которого подготовлен настоящий межгосударственный стандарт, имеются в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

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

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

Степень соответствия – идентичная (IDT)

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 ноября 2013 г. № 720-ст межгосударственный стандарт ГОСТ EN 12177—2013 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2015 г.

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, 2014

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

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

НЕФТЕПРОДУКТЫ ЖИДКИЕ
БЕНЗИН

Определение содержания бензола газохроматографическим Методом

Liquid petroleum products. Gasoline. Determination of benzene content by gas chromatography method

Дата введения — 2015—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает газохроматографический метод с переключением колонок для определения содержания бензола в диапазоне от

0,05 % об. до 6 % об. в неэтилированном бензине с температурой конца кипения не выше 220°С.

Метод можно использовать для определения содержания бензола в бензине, содержащем оксигенаты.

Примечания

1 В настоящем стандарте для обозначения объемной и массовой доли используют, соответственно, обозначения «% об.» и «% масс.».

2 **Предупреждение** – При применении настоящего стандарта могут использоваться опасные материалы, операции и оборудование. В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его применением. 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).

ISO 3170 Petroleum liquids – Manual sampling (Нефтяные жидкости. Ручной отбор проб)

ISO 3171 Petroleum liquids – automatic pipeline sampling (Нефтяные жидкости. Автоматический отбор проб из трубопровода)

EN ISO 3675 Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method (Нефть сырая и жидкие нефтепродукты. Лабораторный метод определения плотности. Метод с использованием ареометра)

EN ISO 3838 Crude petroleum and liquid or solid petroleum products – Determination of density or relative density – Capillary-stoppered pyknometer and graduated bicapillary pyknometer methods (Нефть сырая и жидкие или твердые нефтепродукты. Определение плотности или относительной плотности. Методы с использованием пикнометра с капилляром в пробке и градуированного двухколенного пикнометра)

EN ISO 12185 Crude petroleum and petroleum products – Determination of density – Oscillating U-tube method (Нефть сырая и нефтепродукты. Определение плотности. Метод с применением колеблющейся U-образной трубки)

3 Сущность метода

Фракцию, содержащую бензол, выделяют из испытуемого образца бензина с помощью капиллярной колонки. Во второй капиллярной колонке выделяется и определяется (детектируется) бензол

с помощью пламенно-ионизационного детектора.

Примечания

1 При применении метода газовой хроматографии на одной колонке некоторые оксигенаты мешают определению бензола.

2 Руководство по способу переключения колонок приведено в приложении А.

4 Реактивы и материалы

Используют реактивы квалификации ч. д. а.

4.1 Газ-носитель

Водород, гелий или азот, не содержащие углеводородов.

Предупреждение – Водород при смешивании с воздухом в концентрации от 4 % об. до 75 % об. взрывоопасен. Все соединения и трубопроводы с водородом должны быть газонепроницаемыми, чтобы предотвратить утечку водорода в замкнутом объеме.

4.2 Реактивы для приготовления калибровочных образцов

Предупреждение – Калибровочные образцы представляют собой смесь бензола, растворителя и внутреннего стандарта.

4.2.1 Бензол, с содержанием основного вещества не менее 99,0 % масс.

Предупреждение – Бензол является токсичным и канцерогенным веществом.

4.2.2 Растворитель

Растворитель не должен содержать бензол или внутренний стандарт, например гептан.

4.3 Внутренний стандарт

Реактив, который не содержится в испытуемом образце.

Примечание – В качестве внутреннего стандарта предпочтительно использовать изобутилметилкетон.

5 Аппаратура

Используют лабораторную аппаратуру и химическую стеклянную посуду, а также оборудование, указанное в 5.1–5.3.

5.1 Газовый хроматограф в сборе

5.1.1 Газовый хроматограф, снабженный устройством для переключения колонок, и оборудованный программируемым терморегулятором термостата или терморегуляторами для газового хроматографа с двумя термостатами и двумя пламенно-ионизационными детекторами (FID).

Примечание – Рекомендуется использовать систему, полностью изготовленную из стекла от точки ввода образца до детекторной системы, т. к. нефтепродукты, содержащие оксигенаты, могут вызывать коррозию и изменение времени удерживания в системах, даже если они частично изготовлены из металла.

5.1.2 Две капиллярные колонки соответствующих размеров, каждая из которых покрыта внутри соединением различной полярности так, чтобы разрешение между пиками, соответствующими бензолу и углеводородной матрице анализируемого вещества, составляло не менее 1 после выхода из второй колонки.

Разрешение R между пиками компонентов А и В (рисунок 1) вычисляют по формуле

$$R = 1{,}18\frac{t'_B - t'_A}{W_A + W_B}, \qquad (1)$$

где t'_B – время удерживания компонента В, с;

t'_A – время удерживания компонента А, с;

W_A – ширина пика компонента А на половине высоты, мм;

W_B – ширина пика компонента В на половине высоты, мм.

5.1.3 Прибор для регулирования потока газа-носителя.

5.1.4 Записывающее устройство и/или интегратор

Усилитель и потенциометрическое записывающее устройство или интегратор, или процессор данных, определяющий значения, соответствующие площади пика в квадратных миллиметрах.

Примечание – t_N – начало отсчета нулевого времени колонки, то есть времени, необходимого инертному компоненту, такому как метан, для прохождения через колонку до проведения хроматографического анализа.

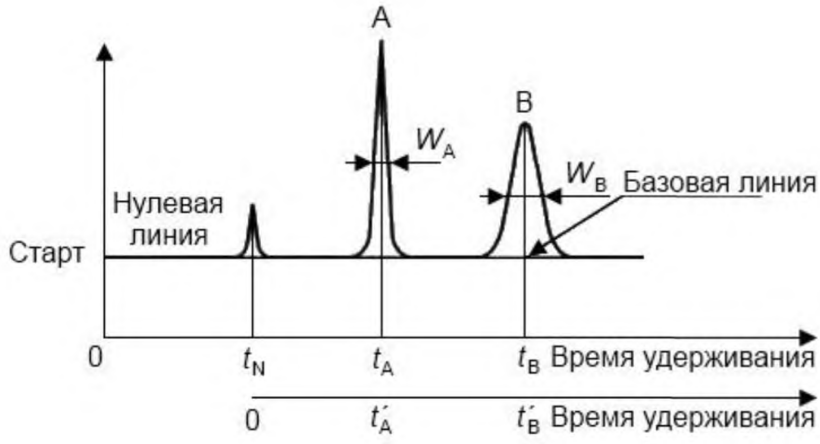


Рисунок 1 – Вычисление разрешения между пиками А и В

5.2 Устройство для ввода испытуемого образца.

5.3 Контейнер для испытуемого образца, вместимостью от 10 до 100 см^3, закрывающийся фторопластовой пробкой с самоуплотняющейся резиновой прокладкой.

6 Отбор проб

Если нет других указаний в документации на продукцию, пробы отбирают по ISO 3170 или ISO 3171 или в соответствии с требованиями национальных стандартов или правил по отбору проб нефтепродуктов.

7 Проведение испытания

7.1 Настройка аппаратуры

7.1.1 Общие положения

Подготавливают оборудование и регулируют условия испытания в соответствии с инструкциями изготовителя.

7.1.2 Газ-носитель

Регулируют давление и скорость потока газа-носителя таким образом, чтобы разрешение соответствовало требованиям, указанным в 5.1.2.

7.2 Калибровка

Готовят калибровочный образец, смешивая известные массы бензола (4.2.1), внутреннего стандарта (4.3) и соответствующего растворителя (4.2.2).

Вводят необходимое количество приготовленного калибровочного образца в газовый хроматограф так, чтобы не превысить вместимость колонок и других элементов системы и не нарушить линейность детектора.

Определяют и регистрируют времена удерживания, соответствующие бензолу и внутреннему стандарту. Вычисляют калибровочный коэффициент f для бензола по формуле

$$f = \frac{m_1 \, A_2}{A_1 \, m_2}, \qquad (2)$$

где m_1 – масса бензола в калибровочном образце, г;

m_2 – масса внутреннего стандарта в калибровочном образце, г;

A_1 – площадь пика, соответствующая бензолу, мм^2;

A_2 – площадь пика, соответствующая внутреннему стандарту, мм^2.

7.3 Определение плотности

Плотность пробы ρ_o при температуре 15 °С определяют по EN ISO 3675 или EN ISO 3838, или EN ISO 12185 и записывают результат с точностью до 0,1 кг/м^3.

7.4 Подготовка испытуемого образца

Охлаждают пробу до температуры от 5 °С до 10 °С. Взвешивают открытый контейнер для испытуемого образца (5.3) с пробкой и самоуплотняющейся резиновой прокладкой с точностью до 0,0001 г.

Помещают необходимое количество внутреннего стандарта (4.3) в контейнер для испытуемого образца и взвешивают с точностью до 0,0001 г вместе с самоуплотняющейся резиновой прокладкой, не закрывая его пробкой. Масса внутреннего стандарта $m_{ст}$ в граммах должна составлять от 2 % до 5 % массы образца m_o, но не менее 0,050 г.

Наливают необходимое количество охлажденного образца, обычно от 5 до 100 см^3, в контейнер для испытуемого образца, сразу же закрывают его самоуплотняющейся резиновой прокладкой и туго затягивают фторопластовую пробку. Взвешивают контейнер с образцом с точностью до 0,0001 г. Массу отобранного испытуемого образца m_o записывают с точностью до 0,0001 г.

Записывают количество внутреннего стандарта в подготовленном испытуемом образце в процентах по массе. Перемешивают встряхиванием испытуемый образец в контейнере до тех пор, пока образец не станет однородным.

7.5 Ввод испытуемого образца

Вводят испытуемый образец (7.4) в газовый хроматограф, используя устройства для ввода испытуемого образца. Удостоверяются в том, что количество введенного образца для испытания не превышает вместимость колонок и других элементов газового хроматографа и не нарушает линейность детектора.

7.6 Анализ газовой хроматограммы

Исследуют газовую хроматограмму и идентифицируют бензол и внутренний стандарт по их временам удерживания (7.2).

8 Вычисления

8.1 Вычисление массы бензола в испытуемом образце

Вычисляют массу бензола в испытуемом образце m_3, г, по формуле

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

где f – калибровочный коэффициент для бензола (7.2);

A_3 – площадь пика, соответствующая бензолу, мм^2;

m_4 – масса внутреннего стандарта в испытуемом образце (7.4), г;

A_4 – площадь пика, соответствующая внутреннему стандарту, мм^2.

8.2 Вычисление объема бензола в испытуемом образце

Вычисляют объем бензола в испытуемом образце V_1, см^3, по формуле

$$V_1 = \frac{1000\,m_3}{\rho_б}, \qquad (4)$$

где m_3 – масса бензола в испытуемом образце (8.1), г;

$\rho_б$ – плотность бензола при температуре 15 °С, равная 884,3 кг/м^3.

8.3 Вычисление объема испытуемого образца

Вычисляют объем испытуемого образца V_2, см^3, по формуле

$$V_2 = \frac{1000\, m_o}{\rho_o}, \qquad (5)$$

где m_o – масса испытуемого образца (7.4), г;

ρ_o – плотность испытуемого образца при температуре 15 °С, кг/м^3.

8.4 Вычисление содержания бензола в испытуемом образце по объему

Вычисляют содержание бензола в испытуемом образце ϕ, % об., по формуле

$$\phi = \frac{100\, V_1}{V_2}, \qquad (6)$$

где V_1 – объем бензола в испытуемого образца (8.2), см^3;

V_2 – объем испытуемого образца (8.3), см^3.

9 Обработка результатов

В протоколе испытания указывают содержание бензола с точностью до 0,1 % об.

10 Прецизионность

10.1 Повторяемость *r*

Расхождение между двумя результатами испытания, полученными одним исполнителем на одной и той же аппаратуре при постоянных условиях испытания на идентичном испытуемом образце при обычной и правильной работе по методу испытания в течение длительного времени, может превышать значения, приведенные в таблице 1, только в одном случае из двадцати.

10.2 Воспроизводимость *R*

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами, полученными различными исполнителями, работающими в различных лабораториях на идентичном испытуемом образце при обычной и правильной работе по методу испытания в течение длительного времени, может превышать значения, приведенные в таблице 1, только в одном случае из двадцати.

Таблица 1 – Прецизионность

Содержание бензола, % об.	Повторяемость *r*, % об.	Воспроизводимость *R*, % об.
От 0,05 до 0,15 включ.	0,005	0,01
Св. 0,15 до 1,50 включ.	0,030	0,10
Св. 1,50 до 6,00 включ.	0,050	0,25

11 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать:

a) тип и идентификацию испытуемого продукта;

b) обозначение настоящего стандарта;

c) используемую методику отбора проб (раздел 6);

d) плотность пробы (п. 7.3);

e) результат испытания (раздел 9);

f) любое отклонение от описанной методики;

g) дату проведения испытания.

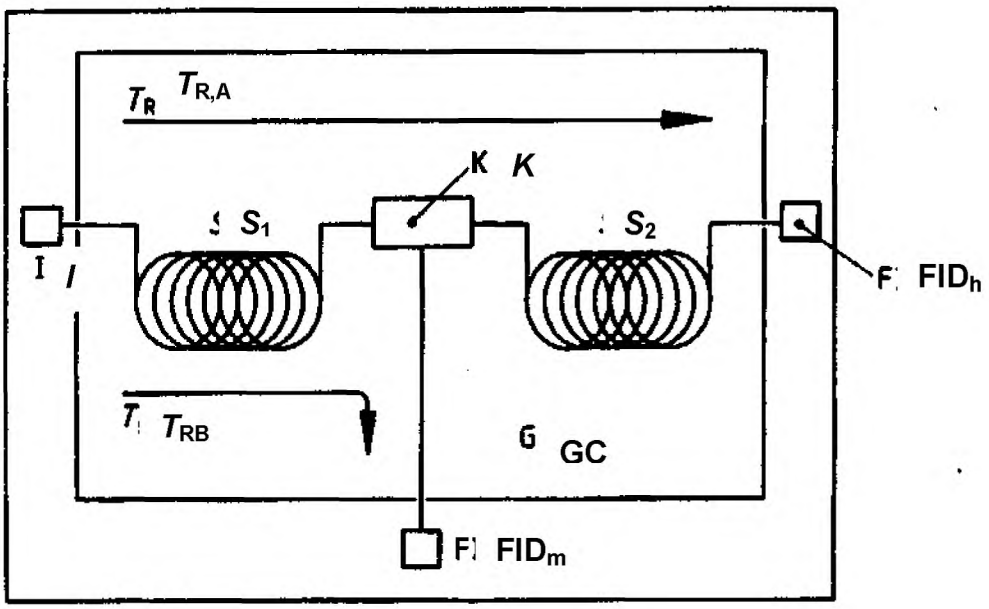
Приложение А
(справочное)

Руководство по способу переключения колонок

А.1 Введение

Газовую хроматографию с переключением колонок используют для повышения разделяющей способности газового хроматографа путем дополнительного разделения неразрешенных компонентов с помощью дополнительных колонок (многомерная хроматография).

Клапаны, изготовленные из материала, не взаимодействующего с испытуемым образцом, и пригодные для переключения колонок, имеют незначительный объем по сравнению с объемами компонентов, образующих пики. Вместо использования клапанов колонки можно переключать изменением давления потока газа (переключение по методу Deans или через свободное переключение). Например, на рисунке А.1 показано, как работает система переключения потока газа без использования клапанов. Основной частью этой системы является соединительная перемычка между колонками, через которую проходит поток газа-носителя, переключающаяся пневматическим способом. Параметры потока газа-носителя в перемычке выбирают свободно как по величине, так и по направлению. Испытуемый образец может быть направлен из колонки 1 в колонку 2 или к специальным детекторам, при этом не происходит воздействия на форму пика.



GC – газовый хроматограф с термостатом для колонок; *I* – устройство для ввода испытуемого образца; S_1 – капиллярная разделительная колонка (первая колонка); S_2 – капиллярная разделительная колонка (основная колонка); *K* – соединительная перемычка, соответствующая методу Deans; $T_{R,A}$ – поток газа носителя при настройке в прямом режиме; $T_{R,B}$ – поток газа носителя при настройке на целевую фракцию продукта; FID_m – FID-детектор с монитором; FID_h – основной FID-детектор

Рисунок А.1 – Схема пневматического переключения разделяемых потоков с помощью соединительного элемента, используемого в методе Deans

А.2 Общие параметры прибора с переключением колонок

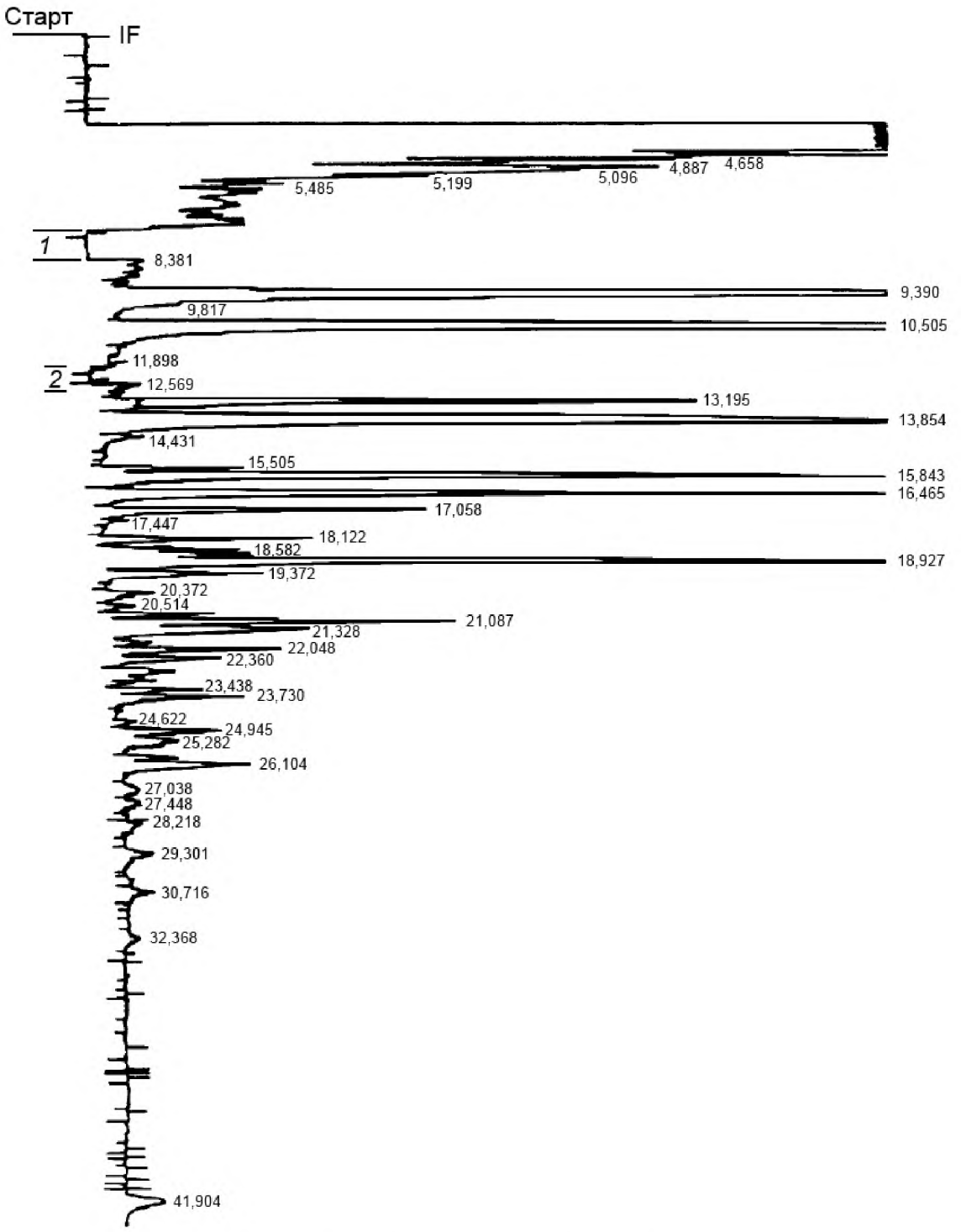
Ниже приведены наиболее подходящие параметры аппаратуры для проведения испытания:

прибор –	газовый хроматограф с переключением по методу Deans;
детектор –	пламенно-ионизационный;
температура ввода пробы –	150 °С;
газ-носитель –	азот;
разделение –	1:80;
количество вводимой пробы –	0,5 мкл;
термостат 1 –	40 °С;
программирование температуры –	40 °С в течение 6 мин, затем повышение со скоростью 5 °С/мин до температуры 120 °С;
колонка 1 –	длина – 50 м, внутренний диаметр – 0,25 мм, кварцевое стекло, покрытое слоем трицианоэтоксипропана толщиной 0,4 мкм;
термостат 2 (необязательный)	40 °С;
программирование температуры –	40 °С в течение 9 мин, затем повышение со скоростью 5 °С/мин до температуры 120°С;
колонка 2 –	длина – 25 м, внутренний диаметр – 0,25 мм, кварцевое стекло, покрытое слоем полиметилсилоксана толщиной 0,4 мкм

При использовании аналогичных приборов могут наблюдаться отклонения от данных, полученных на приборе с вышеуказанными данными. В каждом случае следует оптимизировать параметры прибора в соответствии с инструкциями изготовителя.

А.3 Газовые хроматограммы

На рисунках А.2 и А.3 приведены примеры газовых хроматограмм, полученных при определении содержания бензола в бензине с использованием метода переключения колонок. Значения времени удерживания индивидуальных компонентов могут быть определены при использовании соответствующих эталонных материалов. На рисунке А.2 показано разделение с помощью первой колонки. На рисунке А.3 показано разделение с помощью второй колонки.



1 – бензол, фракция 1; *2* – стандарт, фракция 2

Рисунок А.2 – Пример хроматограммы, показывающий разделение на фракции при переключении колонок

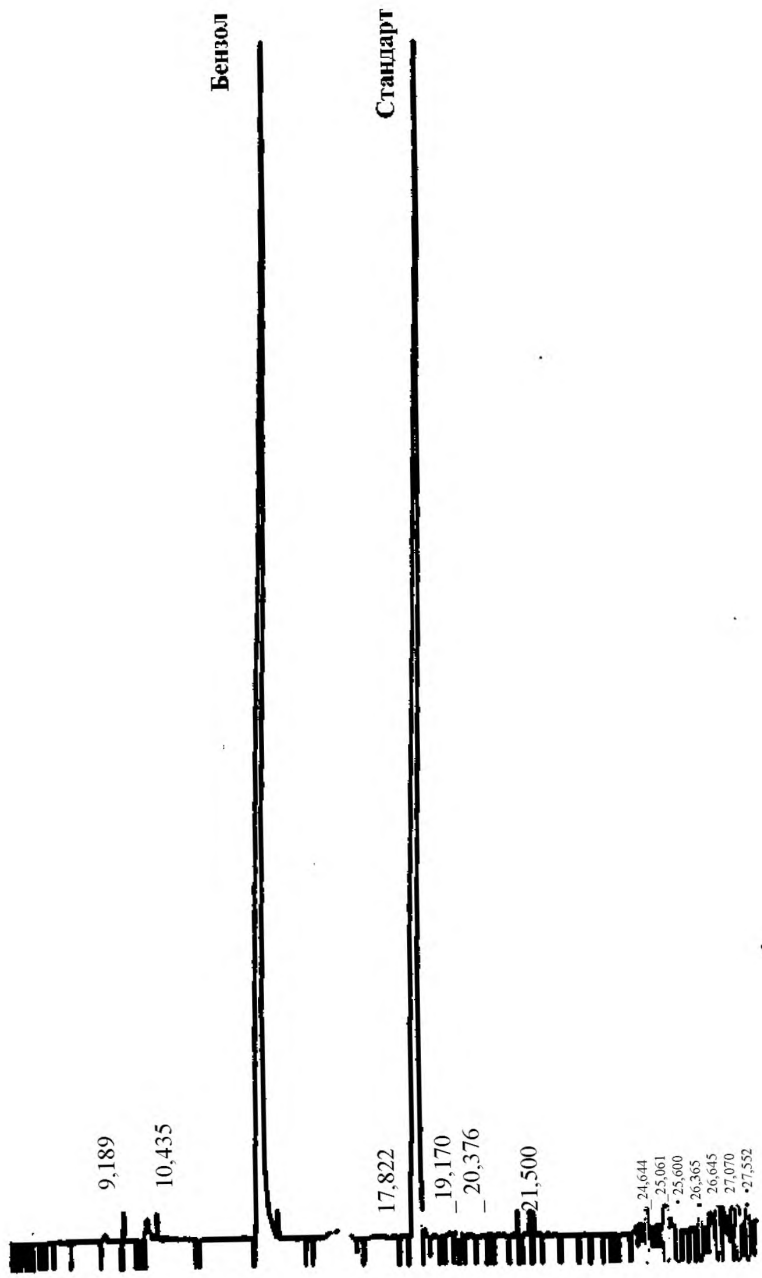


Рисунок А.3 – Пример хроматограммы,
показывающий разделение бензола и внутреннего стандарта

Приложение Д.А
(справочное)

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным международным и европейским региональным стандартам

Таблица Д.А.1

Обозначение и наименование ссылочного международного и европейского регионального стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
ISO 3170:2004 Жидкости нефтяные. Ручной отбор проб	NEQ	ГОСТ 2517–85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб
ISO 3171:1988 Жидкости нефтяные. Автоматический отбор проб из трубопровода	NEQ	ГОСТ 2517–85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб
EN ISO 3675:1998 Нефть сырая и жидкие нефтепродукты. Лабораторный метод определения плотности. Метод с использованием ареометра	NEQ	ГОСТ 3900–85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности
EN ISO 3838:2004 Нефть сырая и жидкие или твердые нефтепродукты. Определение плотности или относительной плотности. Методы с использованием пикнометра с капилляром в пробке и градуированного двухколенного пикнометра	NEQ	ГОСТ 3900–85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности
EN ISO 12185:1996 Нефть сырая и нефтепродукты. Определение плотности. Метод с применением колеблющейся U-образной трубки	–	*

* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в национальном органе по стандартизации.

Примечание – В настоящей таблице использовано следующие условные степени соответствия стандартов:

NEQ – неэквивалентные стандарты.

УДК 662.753.1:006.354 МКС 75.160.20 IDT

Ключевые слова: жидкие нефтепродукты, бензин, определение содержания бензола, хроматографический анализ, газовая хроматография

Подписано в печать 01.09.2014. Формат 60x84 1/8.
Усл. печ. л. 1,86. Тираж 48 экз. Зак. 3465.

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