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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 32515— 2013

БЕНЗИНЫ АВТОМОБИЛЬНЫЕ

Определение N-метиланилина методом капиллярной газовой хроматографии

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 РАЗРАБОТАН Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП»)

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)

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
Россия	RU	Росстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Стандарт разработан на основе ГОСТ Р 54323—2011 «Бензины автомобильные. Определение N-метиланилина методом капиллярной газовой хроматографии»

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 ноября 2013 г. № 1863-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32515—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

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Сущность метода 1
4 Аппаратура 2
5 Реактивы и материалы 3
6 Отбор проб 3
7 Подготовка к испытанию 3
8 Проведение испытания 6
9 Оформление результатов 7
10 Прецизионность 7

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

БЕНЗИНЫ АВТОМОБИЛЬНЫЕ

Определение N-метиланилина методом капиллярной газовой хроматографии

Motor gasolines.
Determination of N-methylaniline by method of capillary gas chromatography

Дата введения — 2015—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения концентрации N-метиланилина (монометиланилина — ММА) в автомобильных бензинах в диапазоне от 0,1 % об. до 5,0 % об.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 12.0.004—90 Система стандартов безопасности труда. Организация обеспечения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.005—88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ГОСТ 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2517—2012 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб

ГОСТ 17567—81 Хроматография газовая. Термины и определения

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 25828—83 Гептан нормальный эталонный. Технические условия

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1.Общие требования

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Сущность метода

ММА отделяют от компонентов испытуемого образца автомобильного бензина методом газовой хроматографии на капиллярной колонке с последующей регистрацией элюирующихся из колонки компонентов на пламенно-ионизационном детекторе (ПИД) и вычисляют концентрацию ММА методом абсолютной градуировки.

Примечание — В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ 17567.

Издание официальное

4 Аппаратура

4.1 Хроматограф газовый любого типа с капиллярной колонкой, обеспечивающей необходимое отделение ММА от 1,3-диэтилбензола (1,3-ДЭБ), инжектором для ввода пробы, ПИД с соответствующим программным обеспечением для регистрации результатов на компьютере или на самопишущем устройстве. Характеристики аппаратуры, приведенные в таблице 1, обеспечивают получение показателей прецизионности, указанных в разделе 10.

Таблица 1 — Характеристики аппаратуры[1)]

Характеристика	Значение			
Колонка				
Тип	WCOT Fused Silica			
Длина, м	100			
Внутренний диаметр, мм	0,25			
Неподвижная фаза	CP-Sil PONA CB			
Толщина пленки, мкм	0,5			
Газ-носитель	Гелий			
Объемная скорость потока, $см^3$/мин	1,7			
Линейная скорость потока, см/с	24,5			
Давление на входе колонки, кПа	310			
Мертвое время, мин	6,2			
Время получения результата единичного испытания, мин	88			
Термостат колонки				
Ступень	Температура, °С	Время изотермы, мин	Скорость подъема температуры, °С/мин	Общее время, мин
1	90	50	10,0	50
2	270	0	0	88
Инжектор				
Температура инжектора, °С	250			
Поток при анализе, $см^3$/мин	20			
Поток при дозировании, $см^3$/мин	483			
Деление потока	185:1			
Тип дозатора	Автоматический, ДАЖ-2М			
Шприц «Гамильтон 710N» вместимостью, мкл	10,0			
Объем пробы, мкл	0,2			
Детектор				
Тип	Пламенно-ионизационный (ПИД)			
Температура, °С	300			
Скорость потока водорода, $см^3$/мин	20			
Скорость потока воздуха, $см^3$/мин	200			
Скорость потока поддува, $см^3$/мин	20			

[1)] В качестве примера приведен режим работы хроматографа Кристалл 5000-1.

4.2 Шкаф сушильный, обеспечивающий температуру нагревания (100 ± 5) °С.

4.3 При ручном вводе пробы используют микрошприцы для хроматографии любого типа вместимостью 1 или 10 мкл.

4.4 Микрошприцы для хроматографии вместимостью 25, 250 и 500 мкл любого типа для приготовления градуировочных растворов.

4.5 Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10 и 25 $см^3$ по ГОСТ 29227.

4.6 Колбы мерные с одной или двумя отметками и пришлифованной пробкой вместимостью 10 $см^3$ по ГОСТ 1770.

Кроме указанной аппаратуры, можно использовать стеклянную лабораторную посуду и оборудование по ГОСТ 25336.

5 Реактивы и материалы

5.1 При работе с опасными и вредными веществами необходимо соблюдать правила, установленные ГОСТ 12.0.004 и ГОСТ 12.1.005.

5.2 Газ-носитель — гелий газообразный, марки А с содержанием основного вещества 99,995 %.

5.3 Вспомогательные газы для обеспечения работы пламенно-ионизационного детектора:

- водород чистотой не менее 99,99 % об.
- воздух сжатый рабочим давлением 2,5 МПа, класса загрязненности «0».

5.4 Гептан эталонный (далее — гептан) квалификации ч. д. а. по ГОСТ 25828.

5.5 N-метиланилин технический улучшенный с содержанием основного вещества не менее 98,0 % масс.

Допускается использовать аппаратуру, материалы и реактивы, обеспечивающие прецизионность метода испытаний, указанную в разделе 10.

6 Отбор проб

6.1 Отбор проб — по ГОСТ 2517.

7 Подготовка к испытанию

7.1 Используемую при испытании лабораторную посуду тщательно моют, ополаскивают гептаном и сушат сначала воздухом, затем в сушильном шкафу при температуре (100 ± 5) °С.

7.2 Включают и подготавливают хроматограф в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

7.3 Устанавливают параметры режима работы хроматографа в соответствии с таблицей 1.

7.4 Градуировка хроматографа

7.4.1 Приготовление растворов для градуировки

Готовят растворы ММА в гептане в диапазоне определяемых по настоящему стандарту концентраций ММА от 0,1 % об. до 5,0 % об. Значения концентраций растворов, используемых для градуировки, приведены в таблице 2.

При приготовлении растворов используют шприцы, которыми можно однократно перенести количества ММА, указанные в таблице 2.

В мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают от 3 до 5 см^3 гептана, под поверхность растворителя микрошприцем вводят ММА в количестве, указанном в таблице 2. Раствор тщательно перемешивают и доводят до метки гептаном, закрывают колбу пробкой и снова перемешивают.

Приготовленные растворы выдерживают от 10 до 15 мин. После приготовления градуировочных растворов микрошприцы промывают гептаном.

Растворы готовят в день проведения градуировки.

Таблица 2 — Градуировочные растворы

Номер раствора	Концентрация ММА в растворе, % об.	Объем ММА, мкл
1	0,10	10
2	0,25	25
3	0,50	50
4	1,00	100
5	2,50	250
6	5,00	500

Примечание — При необходимости приготовления большего объема градуировочных растворов используют соответственно бóльшие количества гептана и ММА. Приготовленные градуировочные растворы хранят в герметично закрытых емкостях в холодильнике в течение недели.

7.4.2 Построение градуировочного графика

Перед вводом градуировочного раствора в хроматограф микрошприцы промывают этим раствором не менее 10 раз. При этом не допускаются пузырьки воздуха в микрошприце.

7.4.2.1 Вводят в хроматограф градуировочный раствор № 1. При автоматическом вводе время дозирования может быть 1 мин.

Через 5 мин, не дожидаясь выхода пика ММА, прерывают запись сигнала хроматографа и после выхода прибора на исходный режим вводят градуировочный раствор № 2. Процедуру повторяют через 5 мин с раствором № 2.

7.4.2.2 Общее время проведения одного цикла анализа (ввод одного градуировочного раствора) с учетом времени выхода на режим и времени автоматического дозирования составляет примерно 7 мин.

7.4.2.3 После проведения четвертого цикла анализа (ввода второго объема градуировочного раствора № 2) регистрацию сигнала не прерывают и продолжают анализ. На последней регистрируемой хроматограмме выходят два пика растворителя (гептана) для двух последних дозирований, а затем четыре пика ММА с циклом анализа примерно 7 мин для четырех дозирований серии анализов градуировочных растворов № 1 и № 2.

После работы хроматографа в течение 50 мин на хроматограмме наблюдают дрейф нулевой линии, соответствующей прогреву колонки от 90 °С до 270 °С.

7.4.2.4 После возвращения хроматографа к исходному режиму работы (температура термостата колонки 90 °С) выполняют следующую серию анализов, состоящую из четырех дозирований градуировочных растворов № 3, № 4, № 5, № 6 в соответствии с 7.4.2.1—7.4.2.4.

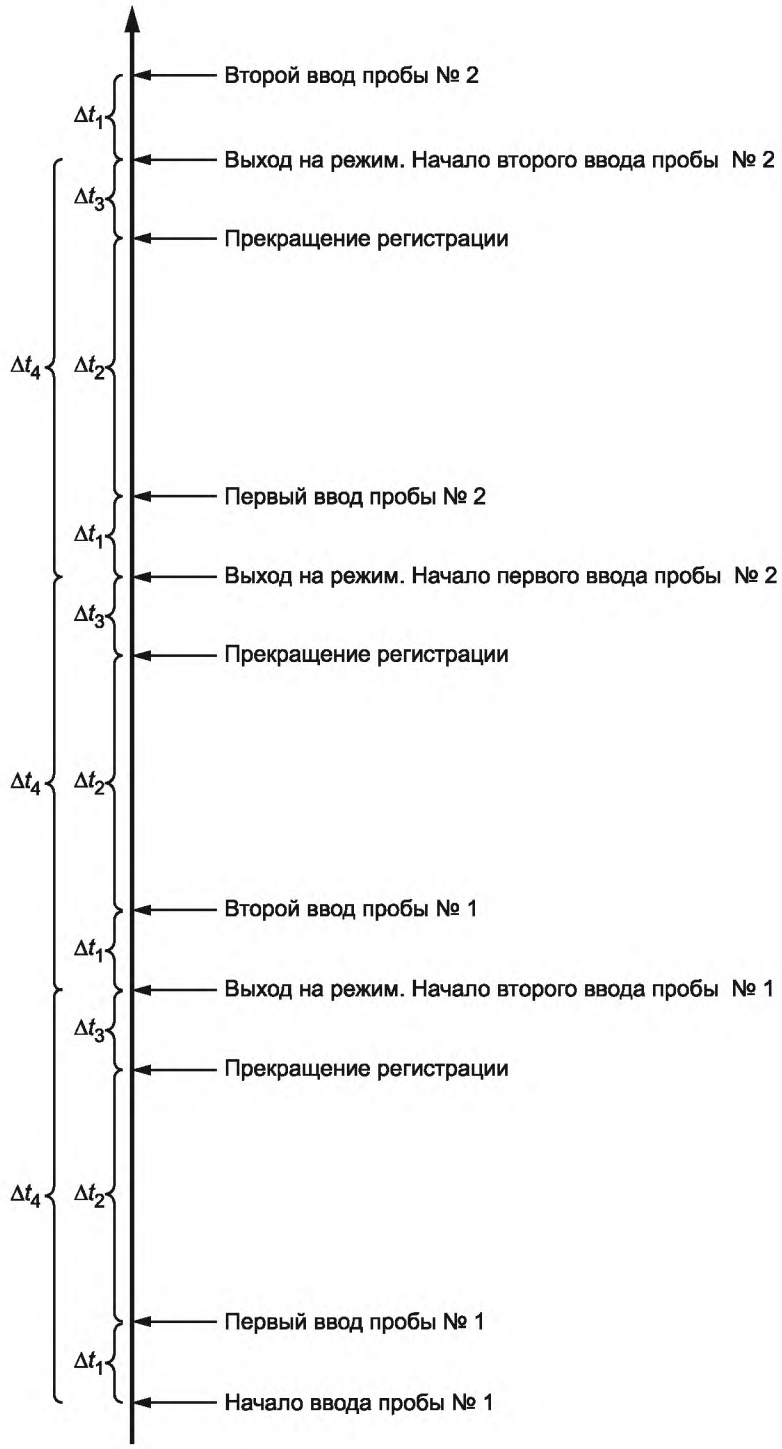
На рисунке 1 приведена схема градуировки по 7.4.2.1—7.4.2.5 при автоматическом дозировании. При ручном дозировании интервалы Δt_1 и Δt_3 отсутствуют.

7.4.2.5 Испытание в такой последовательности всех градуировочных растворов позволяет провести градуировку в течение одного рабочего дня.

7.4.3 По результатам измерений всех градуировочных растворов в автоматическом режиме соответствующим программным обеспечением обрабатывают хроматограммы и строят градуировочный график зависимости концентрации ММА [C, % (об.)] от площади пиков (S, мВ · мин). При отсутствии программного обеспечения градуировочный график строят вручную на миллиметровой бумаге по результатам стандартной обработки площадей пиков на диаграммной ленте S (мм^2). Определяют градуировочный коэффициент K как тангенс угла наклона прямой, проходящей через начало координат.

7.4.4 При наличии выпадающих точек на графике проводят повторные испытания градуировочных растворов для этих точек. Если при повторных испытаниях сохраняются выпадающие точки, заново готовят и анализируют соответствующие градуировочные растворы.

7.4.5 Градуировочный график проверяют по двум точкам один раз в месяц. Градуировку проводят не реже одного раза в год, а также при замене основных узлов хроматографа (колонки, инжектора, детектора и др.) и при поступлении новой партии ММА.



Δt_1 — период дозирования; Δt_2 — время анализа; Δt_3 — время выхода на исходный режим; Δt_4 — время циклов анализа (примерно 7 мин)

Рисунок 1 — Схема проведения градуировки при автоматическом дозировании для двух градуировочных растворов (четыре ввода)

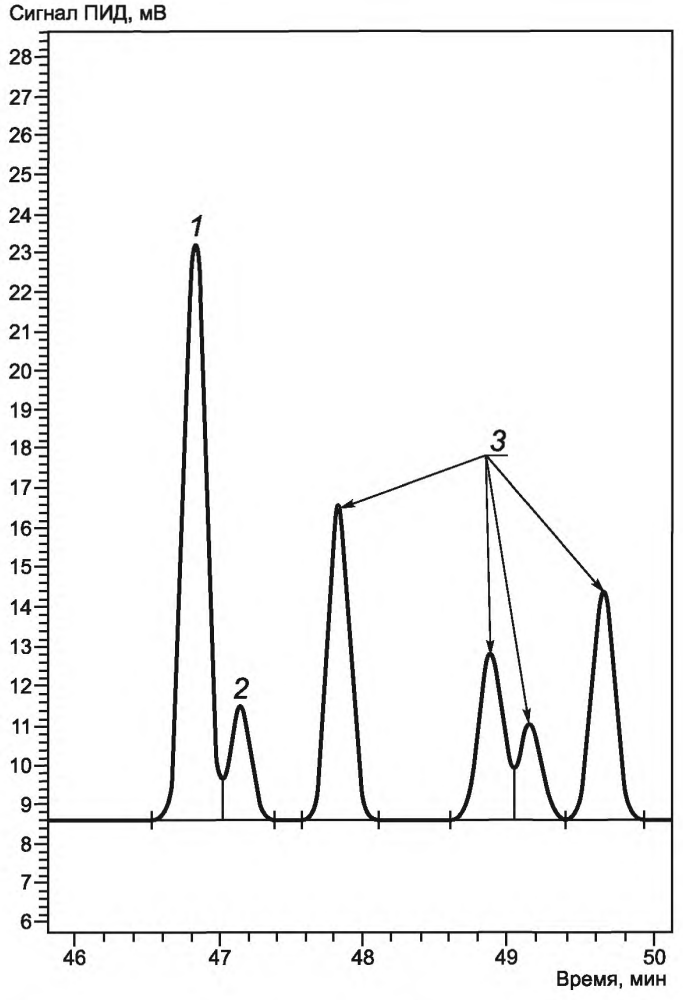
8 Проведение испытания

8.1 Условия проведения испытания приведены в таблице 1.

8.2 Вводят в хроматограф испытуемый образец бензина. Если на приборе установлен автоматический дозатор жидкостей, отбирают испытуемый образец пипеткой во флакон, используемый в автоматическом дозаторе. Перед анализом пипетку и флакон промывают испытуемым образцом не менее трех раз.

При проведении анализа получают площадь пика ММА — *S*.

8.3 Типичная хроматограмма образца бензина, содержащего ММА, приведена на рисунке 2.



1 — N-метиланилин; *2* — 1,3-диэтилбензол; *3* — другие компоненты бензина

Рисунок 2 — Типичная хроматограмма образца бензина, содержащего ММА

Ближайшим компонентом, выходящим после ММА в составе бензина, является ароматическое соединение 1,3-диэтилбензол (1,3-ДЭБ), которое присутствует в товарных бензинах. Другой ближайший пик — изомер парафина C_{11} выходит до ММА. Идентифицируют ММА и 1,3-ДЭБ по значению времени удерживания.

Коэффициент разделения R пиков ММА и 1,3-ДЭБ вычисляют по формуле

$$R = \frac{2(t_{ММА} - t_{ДЭБ})}{W_{ДЭБ} + W_{ММА}}, \quad (1)$$

где $t_{ММА}$ и $t_{ДЭБ}$ — значения времени удерживания пиков ММА и ДЭБ на диаграммной ленте, мин или см;

$W_{ДЭБ}$ и $W_{ММА}$ — ширина пиков ДЭБ и ММА на половине их высоты на диаграммной ленте, мин или см.

Значение R должно быть не менее 1,5.

Примечание — Если требования по разделению ММА и ДЭБ не выполняются, снижают начальную температуру анализа в режиме программирования колонки (см. таблицу 1) последовательно до температуры 85 °С, 80 °С и т. д. до получения $R > 1,5$. Если неудовлетворительное разделение связано с ухудшением характеристик капиллярной колонки, ее кондиционируют в соответствии с инструкцией изготовителя или заменяют.

Пики ММА и изомера парафина C_{11} в условиях проведения анализа разделяются полностью.

8.4 После выхода анализируемого компонента — ММА (в течение приблизительно 60 мин) продолжают испытание еще 30 мин для удаления тяжелых компонентов испытуемого образца и очистки колонки при температуре не выше 270 °С.

Примечание — Не рекомендуется на хроматографе с капиллярной колонкой проводить испытания образцов с концентрацией ММА более 5 % об. Так как ММА плохо вымывается из прибора, рекомендуется после нескольких испытаний провести анализ с вводом чистого гептана для получения чистой нулевой линии в точке выхода ММА.

9 Оформление результатов

9.1 По полученным значениям площадей пиков S вычисляют концентрацию ММА C, % об., по формуле

$$C = KS, \quad (2)$$

где K — градуировочный коэффициент по 7.4.3;

S — площадь пика ММА, мВ · мин или мм^2.

9.2 Значения показателей вычисляют до второго десятичного знака. За результат испытания принимают среднеарифметическое значение результатов двух единичных испытаний, округленное до первого десятичного знака.

За отсутствие принимают концентрацию ММА менее 0,1 % об.

10 Прецизионность

10.1 Повторяемость r

Разность результатов двух единичных испытаний, полученных одним исполнителем на идентичном испытуемом материале в одной и той же лаборатории с использованием одного и того же оборудования в течение короткого времени с 95%-ной доверительной вероятностью, не должно превышать значений, полученных по формуле

$$r = 0,019X + 0,005, \quad (3)$$

где X — среднеарифметическое значение концентрации ММА, % об.

10.2 Воспроизводимость R

Разность результатов двух независимых испытаний, полученных разными исполнителями на идентичном испытуемом материале в разных лабораториях с использованием разного оборудования в течение короткого времени с 95%-ной доверительной вероятностью не должно превышать значений, полученных по формуле

$$R = 0,125X + 0,0035, \quad (4)$$

где X — среднеарифметическое значение концентрации ММА, % об.

УДК 665.733.5:006.354 МКС 75.080

Ключевые слова: автомобильные бензины, N-метиланилин, капиллярная газовая хроматография

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *В.Е. Нестерова*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 09.04.2014. Подписано в печать 05.05.2014. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,00. Тираж 72 экз. Зак. 1584.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

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

gost.e-ecolog.ru