ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ЕН 14110— 2010

ПРОИЗВОДНЫЕ ЖИРОВ И МАСЕЛ. МЕТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ЖИРНЫХ КИСЛОТ (FAME)

Определение содержания метанола

EN 14110:2003
Fat and oil derivatives — Fatty acid methyl esters (FAME) — Determination of methanol content
(IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2012

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН 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 4

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

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 декабря 2010 г. № 1125-ст

4 Настоящий стандарт идентичен европейскому региональному стандарту ЕН 14110:2003 «Производные жиров и масел. Метиловые эфиры жирных кислот (FAME). Определение содержания метанола» (EN 14110:2003 «Fat and oil derivatives — Fatty acid methyl esters (FAME) — Determination of methanol content»).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочного европейского регионального стандарта соответствующий ему национальный стандарт Российской Федерации, сведения о котором приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом 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, 2012

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 Реактивы 1
5 Аппаратура 2
6 Условия проведения испытания 2
7 Калибровочные растворы 3
8 Проведение испытания 3
9 Прецизионность 4
10 Протокол испытаний 5
Приложение А (справочное) Результаты межлабораторных испытаний 6
Приложение В (справочное) Хроматограмма образца FAME, полученного из рапсового масла 7
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных европейских региональных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам) 8

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПРОИЗВОДНЫЕ ЖИРОВ И МАСЕЛ. МЕТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ЖИРНЫХ КИСЛОТ (FAME)

Определение содержания метанола

Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME).
Determination of methanol content

Дата введения — 2012—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания метанола в метиловых эфирах жирных кислот (FAME) для использования их в качестве дизельных топлив и бытового топлива. Метод применим для концентраций метанола в диапазоне 0,01 % масс. — 0,5 % масс. Метод неприменим для смесей FAME, которые содержат другие низкокипящие компоненты.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использована нормативная ссылка на следующий европейский региональный стандарт:

ЕН ИСО 4259:2006 Нефтепродукты. Определение и применение данных прецизионности в отношении методов испытания (EN ISO 4259:2006, Petroleum products — Determination and application of precision data in relation to methods of test)

3 Сущность метода

Образец нагревают при 80 °С в герметично закупоренной пробирке, чтобы обеспечить десорбцию метанола в газовую фазу. После достижения равновесия определенную часть газовой фазы вводят в газовый хроматограф, где метанол определяют с использованием пламенно-ионизационного детектора. Как правило, на хроматограмме метанолу соответствует только один пик.

Количество метанола рассчитывают с использованием внешнего стандарта. Метанол также можно определить после добавления внутреннего стандарта к образцу перед нагреванием и последующим расчетом с использованием коэффициента внутреннего стандарта.

Примечание — Если доступно только ручное оборудование, то должен быть использован только внутренний стандарт.

4 Реактивы

Используют реактивы ч. д. а., за исключением специально оговоренных случаев.

4.1 Метанол чистотой более 99,5 %.

4.2 2-Пропанол чистотой более 99,5 % [внутренний стандарт (для процедуры А — внутренняя калибровка)].

4.3 Эталонный FAME с содержанием метанола менее 0,001 % масс.

Издание официальное

Примечание — Эталонный FAME может быть получен из коммерческих источников или путем его промывания три—пять раз дистиллированной водой в делительной воронке. FAME должен быть тщательно высушен нагреванием при 90 °С при перемешивании и пониженном давлении.

4.4 Газ-носитель — азот, гелий или водород чистотой более 99 %.

5 Аппаратура

5.1 Пробирки с прокладками вместимостью 20 $см^3$.

5.2 Инертная прокладка (например, тетрафторэтиленовая (TFE) или Viton[1)]) и металлические крышки.

5.3 Шприц вместимостью 10 мкл с точностью 0,1 мкл.

5.4 Газовый шприц вместимостью 500 мкл, снабженный вентилем (для ручной процедуры).

5.5 Обжимные щипцы.

5.6 Пипетки вместимостью 1, 2, 5 $см^3$.

5.7 Мерные колбы вместимостью 10 и 25 $см^3$.

5.8 Газовый хроматограф, оборудованный капиллярной колонкой, подходящим инжектором (автоматической системой ввода паровой фазы или щелевой или бесщелевой форсункой), пламенно-ионизационным детектором и интегратором.

5.9 Капиллярная колонка — колонка, из которой метанол выходит как симметричный пик. Могут быть использованы стационарные фазы, подобные полиметилсилоксану (например, DB1[2)], SE30[2)]) или полиэтиленгликолю (например, DBWAX[2)], CAR-BOWAX[2)]) и пленки рекомендуемой толщиной не менее 0,5 мкм.

Примечание — Также допускается использовать колонку с насадкой на основе одной из вышеупомянутых стационарных фаз или с Хромосорбом 101[2)].

5.10 Оборудование для автоматического парофазного анализа

Используемое оборудование для автоматического парофазного анализа должно иметь повторяемость 1 % или выше относительно экспериментальных условий, подобных температуре равновесия, времени нагревания, объему пробы для парофазного анализа. При необходимости этот факт может быть проверен при повторении анализа того же самого образца.

Примечание — Рекомендуется использовать оборудование для автоматического парофазного анализа, так как помимо лучшей повторяемости анализа, оборудование дает возможность учитывать автоматизированный и быстрый анализ с использованием внешней калибровки. Ручное оборудование можно также использовать, однако следует внимательно следить, как объемы газа вручную берут из пробирок и вводят в газовый хроматограф.

5.11 Аналитические весы с точностью взвешивания 0,0001 г.

5.12 Термостатически регулируемая баня или термостат с температурой 80 °С.

5.13 Термостатически регулируемый термостат с температурой 60 °С.

6 Условия проведения испытания

6.1 Учитывая характеристики колонки и тип газа-носителя, рабочие условия газовой хроматографии должны быть подобраны так, чтобы достигнуть желаемого разрешения, которое фиксируется минимум при 1,5 для пиков метанола и 2-пропанола.

Примечания

1 Следующие параметры приведены в качестве примера:

- колонка DB1 (длина — 30 м, внутренний диаметр — 0,32 мм, толщина пленки — 3 мкм);
- щелевая форсунка (скорость потока — 50 $см^3$/мин);
- температура инжектора и детектора — 150 °С;
- температура термостата и колонки — 50 °С;
- давление газа-носителя (водорода) — 40 кПа;
- объем вводимой пробы — 500 мкл.

[1)] Можно использовать эквивалентные прокладки, если их использование приводит к таким же результатам.

[2)] Можно использовать эквивалентные стационарные фазы, если их использование приводит к таким же результатам.

2 Следующие условия отбора пробы для парофазного анализа приведены в качестве примера:
- температура равновесия — 80 °С;
- время равновесия — 45 мин;
- объем пробы — 500 мкл.

6.2 Работа хроматографа

Газовый хроматограф должен быть настроен и должен работать в соответствии с инструкцией производителя.

7 Калибровочные растворы

Три калибровочных раствора метанола в FAME (4.3) (с приблизительной концентрацией) должны быть приготовлены так, как описано ниже.

Примечание — Было доказано, что трех калибровочных растворов достаточно в ежедневной практике для надежного охвата диапазона концентрации, приведенного в разделе 1. Для других диапазонов концентрации также можно использовать другие калибровочные растворы или их большее количество.

7.1 Калибровочный раствор А (0,5 % масс. метанола в FAME)

В мерную колбу вместимостью 25 см^3 вводят до метки (25 см^3) FAME (4.3) и добавляют (112 ± 0,1) мг (142 мкл) метанола внутрь жидкой фазы с использованием шприца (5.3). Взвешивание следует проводить с определенной точностью. Необходимо обеспечить полное смешение путем интенсивного встряхивания.

7.2 Калибровочный раствор В (0,1 % масс. метанола в FAME)

5 см^3 калибровочного раствора А переносят в аналитическую колбу вместимостью 25 см^3 и доводят до метки FAME (4.3).

7.3 Калибровочный раствор С (0,01 % масс. метанола в FAME)

1 см^3 калибровочного раствора В переносят в аналитическую колбу вместимостью 10 см^3 и доводят до метки FAME (4.3).

8 Проведение испытания

В 8.1 и 8.2 представлены две альтернативные процедуры: первая — с использованием внутреннего стандарта (процедура А), вторая — с использованием внешнего стандарта (процедура В).

8.1 Процедура А с использованием внутреннего стандарта

Настоящая процедура предпочтительна в большинстве случаев, когда анализируют небольшое число образцов и когда автоматическое оборудование для парофазного анализа недоступно. Для ручного метода — см. примечание к 5.10.

8.1.1 Внутренний стандарт

В пробирки для парофазного анализа (5.1) переносят (5 ± 0,01) г каждого калибровочного раствора и с использованием шприца (5.3) добавляют внутрь жидкой фазы 5 мкл 2-пропанола (4.2). Пробирки немедленно завинчивают и интенсивно встряхивают для обеспечения перемешивания.

Каждые 10 мин в термостатически регулируемую баню или термостат (5.12) вводят калибровочный раствор из пробирки, который должен храниться в течение 45 мин.

Нагревают газовый шприц (5.4) до 60 °С в термостате (5.13). Отбирают им 500 мкл испытуемого образца газовой фазы (паровая фаза) над раствором и анализируют хроматографическим методом.

Калибровочный коэффициент F рассчитывают для каждого калибровочного раствора по следующей формуле; при этом результат должен быть округлен до ближайшей 0,01

$$F = \frac{(C_m S_i)}{(C_i S_m)}, \quad (1)$$

где C_m — содержание метанола в калибровочном растворе, % масс.;

S_i — площадь пика 2-пропанола;

C_i — содержание 2-пропанола в калибровочном растворе, % масс.;
(если введено 5 мкл 2-пропанола в 5,0 г калибровочного раствора, то C_i = 0,0785 % масс.);

S_m — площадь пика метанола.

Значения калибровочного коэффициента, полученные для трех упомянутых калибровочных растворов, должны демонстрировать коэффициент вариации ниже 15 %. Если это значение выше, то проверяют организацию эксперимента на наличие ошибок и повторяют процедуру калибровки, начиная с раздела 7. Среднее значение калибровочных коэффициентов (около 0,7) используют для расчетов по 8.1.2.

8.1.2 Анализ и расчет при использовании внутреннего стандарта

Образцы должны быть приготовлены и проанализированы в точно таких же экспериментальных условиях, которые используют при калибровке по 8.1.1.

Содержание метанола в образце C_m, % масс., рассчитывают по следующей формуле и округляют до двух десятичных знаков после запятой

$$C_m = \frac{F S_m C_i}{S_i}, \quad (2)$$

где F — коэффициент калибровки, полученный в соответствии с 8.1.1;

S_m — площадь пика метанола;

C_i — содержание 2-пропанола в образце, % масс.;

(если введено 5 мкл 2-пропанола в 5,0 г калибровочного раствора, то C_i = 0,0785 % масс.);

S_i — площадь пика 2-пропанола.

8.2 Процедура В с использованием внешнего стандарта

Настоящая процедура предпочтительна, когда используют автоматическое оборудование парофазного анализа и анализируют большое число образцов. Не рекомендуется использовать внешнюю калибровку, когда анализ проводят вручную.

8.2.1 Внешний стандарт

В пробирки для парофазного анализа переносят 2 см^3 каждого калибровочного раствора. Немедленно завинчивают пробирки. Затем пробирки помещают в пробоотборник паровой фазы и проводят анализ в соответствии с инструкцией производителя.

Калибровочный коэффициент рассчитывают с помощью линейной регрессии, используя в качестве зависимой переменной содержание метанола, в качестве независимой — площади пиков. Используя результирующий наклон d и отсекаемый отрезок e оси y, функцию регрессии преобразуют по следующей формуле

$$C_m = a + bS_m, \quad (3)$$

где C_m — содержание метанола, % масс.;

a — коэффициент, найденный из соотношения ($-e/d$);

b — коэффициент, найденный из соотношения ($1/d$);

d — наклон линии регрессии;

e — точка пересечения линии регрессии с осью y;

S_m — площадь пика метанола.

Примечание — Если коэффициент корреляции менее 0,95, процедура должна быть проверена на наличие ошибок, а процедура калибровки должна быть повторена, начиная с раздела 7.

8.2.2 Анализ и расчет при использовании внешнего стандарта

Образцы должны быть приготовлены и проанализированы в точно таких же экспериментальных условиях, которые представлены в 8.2.1. Содержание метанола C_m в образце (% масс.) рассчитывают по формуле (3) и округляют до 0,01 % масс.

9 Прецизионность

Данные прецизионности для процедур А и В были получены, используя результаты межлабораторных испытаний. Во время осуществления этих круговых испытаний не наблюдалось существенных различий между процедурами А и В (с автоматическим парофазным анализом или с ручной процедурой) для диапазона концентраций метанола от 0,01 % масс. до 0,20 % масс.

9.1 Повторяемость

Абсолютное расхождение между двумя независимыми единичными результатами испытания, полученными при использовании одного и того же метода испытания на идентичном испытуемом мате-

риале в одной и той же лаборатории одним и тем же оператором с использованием одного и того же оборудования в короткий временной промежуток, не должно превышать

$$r = 0{,}056X + 0{,}001 \quad (4)$$

более чем в одном случае из двадцати (X — среднее значение двух результатов).

9.2 Воспроизводимость

Абсолютное расхождение между двумя независимыми единичными результатами испытания, полученными при использовании одного и того же метода испытания на идентичном испытуемом материале в разных лабораториях разными операторами с использованием разного оборудования, не должно превышать

$$R = 0{,}221X + 0{,}003 \quad (5)$$

более чем в одном случае из двадцати (X — среднее значение двух результатов).

10 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

- всю информацию, необходимую для полной идентификации образца;
- используемый метод отбора проб, если известен;
- используемый метод испытания со ссылками на настоящий стандарт;
- все детали операции, не предусмотренные настоящим стандартом или считаемые незначительными, вместе с деталями любых случайностей, которые могут повлиять на результаты испытания;
- полученные результаты испытания или, если вычислена повторяемость, то конечный полученный результат.

Приложение А
(справочное)

Результаты межлабораторных испытаний

Объединенные испытания, включающие 10 лабораторий в 6 странах, проводились на 5 образцах:
Образец 1: FAME, полученный из смеси рапсового и подсолнечного масел (25:75);
Образец 2: FAME, полученный из подсолнечного масла;
Образец 3: FAME, полученный из рапсового масла;
Образец 4: FAME, полученный из смеси рапсового и подсолнечного масел (75:25);
Образец 5: FAME, полученный из рапсового масла.
Полученные результаты были статистически обработаны в соответствии с ЕН ИСО 4259 для получения данных прецизионности, приведенных в таблицах А.1 и А.2.

Таблица А.1 — Внутренний стандарт

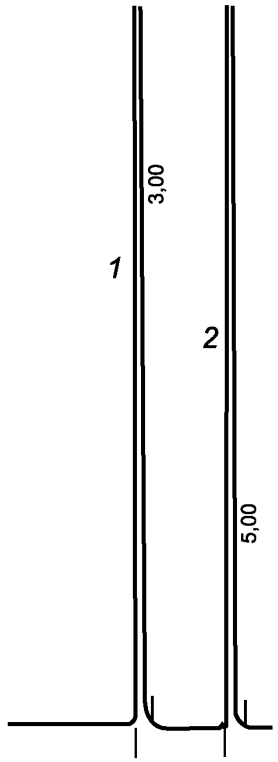
Образец	1	2	3	4	5
Число участвующих лабораторий	10	10	10	10	10
Число участвующих лабораторий после исключения выпадающих результатов	8	8	9	9	8
Среднее значение содержания метанола, % масс.	0,071	0,105	0,008	0,020	0,136
Повторяемость стандартного отклонения, % масс.	0,002	0,003	0,000	0,001	0,030
Воспроизводимость стандартного отклонения, % масс.	0,007	0,013	0,001	0,003	0,011
Предел повторяемости r, % масс.	0,005	0,008	0,001	0,002	0,008
Предел воспроизводимости R, % масс.	0,018	0,037	0,003	0,007	0,030

Таблица А.2 — Внешний стандарт

Образец	1	2	3	4	5
Число участвующих лабораторий	8	8	8	8	8
Число участвующих лабораторий после исключения выпадающих результатов	6	7	7	7	7
Среднее значение содержания метанола, % масс.	0,063	0,097	0,007	0,017	0,122
Повторяемость стандартного отклонения, % масс.	0,001	0,003	0,001	0,001	0,002
Воспроизводимость стандартного отклонения, % масс.	0,006	0,009	0,002	0,003	0,010
Предел повторяемости r, % масс.	0,004	0,008	0,002	0,002	0,006
Предел воспроизводимости R, % масс.	0,016	0,025	0,004	0,008	0,027

Приложение В
(справочное)

Хроматограмма образца FAME, полученного из рапсового масла



1 — метанол (0,12 %); *2* — 2-пропанол (0,08 %)

Рисунок В.1 — Хроматограмма образца FAME, полученного из рапсового масла. Определение содержания метанола (аналитические условия приведены в 6.1)

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных европейских региональных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам)

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного европейского регионального стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ЕН ИСО 4259:2006	MOD	ГОСТ Р 8.580—2001 «Государственная система обеспечения единства измерений. Определение и применение показателей прецизионности методов испытаний нефтепродуктов»
Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов: MOD — модифицированные стандарты.		

УДК 621.892:543:006.354 ОКС 67.200.10 Б29 ОКСТУ 0209

Ключевые слова: производные жиров и масел, метиловые эфиры жирных кислот (FAME), метанол

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

Сдано в набор 01.03.2012. Подписано в печать 21.03.2012. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,85. Тираж 131 экз. Зак. 243.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru