ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 54277— 2010

ТОПЛИВО ЭТАНОЛЬНОЕ

Определение общего и потенциального содержания сульфатов и неорганических хлоридов методом ионной хроматографии с прямым вводом

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 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 Управлением технического регулирования и стандартизации Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 декабря 2010 г. № 1113-ст

4 Настоящий стандарт идентичен стандарту АСТМ Д 7319—07 «Стандартный метод определения общего и потенциального сульфата и неорганического хлорида в топливном этаноле ионной хроматографией с прямым вводом и подавлением ионов» (ASTM D 7319—07 «Standard test method for determination of total and potential sulfate and inorganic chloride in fuel ethanol by direct injection suppressed ion chromatography»).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта АСТМ для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2004 (подраздел 3.5).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных стандартов АСТМ соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации и межгосударственные стандарты, сведения о которых 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 Термины и определения . . . 2
4 Сущность метода . . . 2
5 Назначение и применение . . . 2
6 Мешающие факторы . . . 3
7 Аппаратура . . . 3
8 Реактивы . . . 4
9 Приготовление стандартных растворов . . . 5
10 Калибровка . . . 6
11 Проведение испытаний . . . 7
12 Расчеты . . . 8
13 Отчет . . . 8
14 Контроль качества (QC) . . . 9
15 Прецизионность и отклонение . . . 9
Приложение X1 (справочное) Контроль качества (QC) . . . 12
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных стандартов АСТМ ссылочным национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам) . . . 13

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ТОПЛИВО ЭТАНОЛЬНОЕ

Определение общего и потенциального содержания сульфатов и неорганических хлоридов методом ионной хроматографии с прямым вводом

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

Дата введения — 2012—07—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения общего и потенциального содержания сульфатов и неорганических хлоридов в водном и безводном денатурированном этаноле, который используют в качестве моторного топлива с применением процедуры прямого ввода в ионной хроматографии.

Метод предназначен для анализа проб, содержащих от 1,0 до 20,0 мг/кг неорганических сульфатов и от 1,0 до 50,0 мг/кг неорганических хлоридов.

1.2 В настоящем стандарте все значения приведены в единицах измерения СИ.

1.3 В настоящем стандарте[1)] 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. Для обеспечения безопасности необходимо пользоваться имеющимися перечнями данных об опасности веществ, реактивов и материалов.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты[2)]:

АСТМ Д 1193 Технические условия на реактив — воду (ASTM D 1193, Specification for reagent water)

АСТМ Д 4052 Метод определения плотности и относительной плотности жидкостей с помощью электронного плотномера (ASTM D 4052, Test method for density and relative density of liquids by digital density meter)

АСТМ Д 4057 Руководство по ручному отбору проб нефти и нефтепродуктов (ASTM D 4057, Practice for manual sampling of petroleum and petroleum products)

АСТМ Д 4177 Руководство по автоматическому отбору проб нефти и нефтепродуктов (ASTM D 4177, Practice for automatic sampling of petroleum and petroleum products)

[1)] Настоящий метод испытаний находится под юрисдикцией Комитета АСТМ Д02 по нефтепродуктам и смазочным материалам и под контролем Подкомитета Д02.03 по элементному анализу.

Настоящее издание стандарта АСТМ утверждено 1 июня 2007 г. Опубликовано в марте 2007 г.

[2)] Для уточнения ссылок на стандарты АСТМ используйте сайт АСТМ gost.e-ecolog.ru ащайтесь в Службу поддержки клиентов АСТМ: gost.e-ecolog.ru информационном томе Ежегодного сборника стандартов (Annual Book of ASTM Standards) обращайтесь к странице Сводка документов стандартов на странице сайта.

Издание официальное

АСТМ Д 5827 Анализ охлаждающей жидкости двигателя на хлорид и другие анионы методом ионной хроматографии (ASTM D 5827, Test method for analysis of engine coolant for chloride and other anions by ion chromatography)

АСТМ Д 6299 Руководство для применения статистических методов обеспечения качества при оценке характеристик системы аналитических измерений (ASTM D 6299, Practice for applying statistical quality assurance techniques to evaluate analytical measurement system performance)

АСТМ Д 6792 Системы качества в испытательных лабораториях нефтепродуктов и смазочных материалов (ASTM D 6792, Guide for quality system in petroleum products and lubricants testing laboratories)

АСТМ Д 7318 Метод определения общего неорганического сульфата в этаноле с помощью потенциометрического титрования (ASTM D 7318, Test method for total inorganic sulfate in ethanol by potentiometric titration)

АСТМ Д 7328 Стандартный метод определения общего и потенциального неорганического сульфата и общего неорганического хлорида в топливном этаноле ионной хроматографией с использованием водного впрыска образца (ASTM D 7328, Standard test method for determination of total and potential inorganic sulfate and total inorganic chloride in fuel ethanol by ion chromatography using aqueous sample injection)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **неорганический хлорид** (inorganic chloride): Хлорид, который представляет собой соляную кислоту, ионные соли этой кислоты или их смеси.

3.2 **неорганический сульфат** (inorganic sulfate): Сульфатсодержащее (SO_4^{-2}) соединение, которое представляет собой серную кислоту, ионные соли этой кислоты или их смеси.

3.3 **потенциальный сульфат** (potential sulfate): Общая сера, присутствующая в пробе, которая будет окисляться до сульфата в присутствии окислителя.

3.4 **общий сульфат** (total sulfate): Соединение, содержащее неорганический сульфат, в действительности представленное в пробе во время анализа, при отсутствии обработки окислителем.

4 Сущность метода

4.1 Для определения общего содержания сульфатов и хлоридов небольшой объем пробы этанола непосредственно вводят в соответствующим образом настроенный ионный хроматограф в соответствии с рекомендациями изготовителя для данного метода анализа. Для определения потенциального содержания сульфатов 0,5 $см^3$ 30%-ного раствора перекиси водорода добавляют к 9,5 $см^3$ пробы этанола и затем вводят в ионный хроматограф. Ионы разделяются на основе их сродства к центрам ионного обмена на ионите при соответствующем сродстве ионита для данного элюента (растворителя). Ионподавитель увеличивает чувствительность метода анализа как за счет увеличения проводимости анализируемого вещества, так и за счет уменьшения проводимости элюента. С его помощью элюент и анализируемое вещество также превращаются в соответствующие водородные формы анионов. Анионы количественно определяют путем интегрирования их сигналов, содержание их определяют по калибровочной кривой, полученной методом внешнего стандарта. Результат измерения в миллиграммах на литр затем переводят в миллиграммы на килограмм. Стандартные растворы для калибровки готовят на основе водной матрицы.

4.2 Аналогичные методы определения хлоридов и сульфатов для охлаждающей жидкости двигателя изложены в АСТМ Д 5827, для этанольного топлива с использованием ионной хроматографии с вводом водной пробы — в АСТМ Д 7328, АСТМ Д 7318 (только для определения сульфатов потенциометрическим титрованием свинцом).

5 Назначение и применение

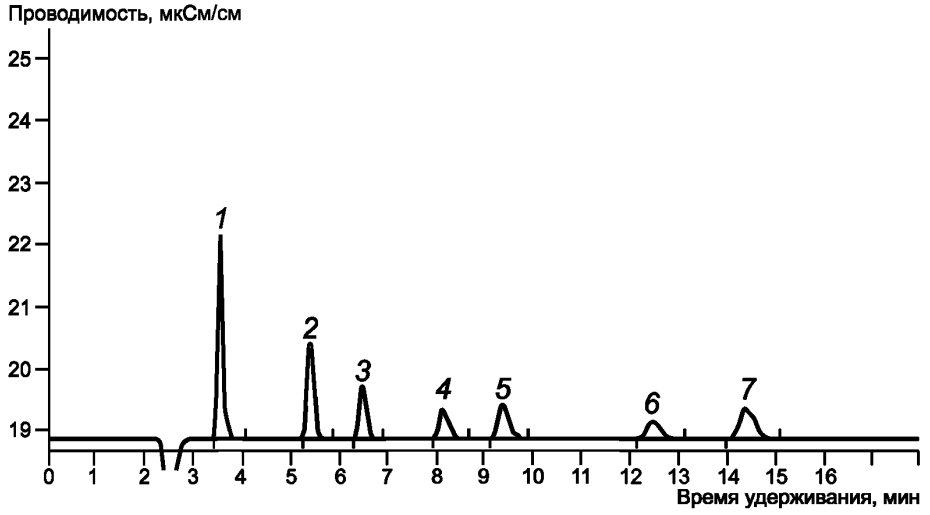
5.1 Сульфаты и хлориды могут быть обнаружены в отложениях, забивающих фильтр, и в отложениях топливного инжектора. Возможность использования компонентов топлива и готовых топлив зависит от содержания сульфатов и хлоридов.

5.2 Общее и потенциальное содержание сульфатов, а также общее содержание хлоридов, определяемое настоящим методом, можно использовать для оценки пригодности компонентов бензина для применения в качестве топлива автомобильных двигателей внутреннего сгорания.

6 Мешающие факторы

6.1 Мешающее действие могут оказать вещества с близкими значениями времени удерживания в ионной хроматографии, в особенности если они находятся в больших концентрациях по сравнению с определяемым веществом. Используют разбавление пробы для снижения или улучшения разрешения от наиболее сильно перекрывающихся пиков.

6.2 Провал нулевой линии на хроматограмме из-за выделения воды (мертвый объем системы — отрицательный пик, показанный на рисунке 1) может вызвать помехи в работе некоторых интеграторов. Обычно для определения хлоридов и сульфатов провал нулевой линии из-за воды не может вызывать трудностей, поскольку пики хлоридов и сульфатов выходят значительно позже отрицательного пика воды.



1 — фторид; *2* — хлорид; *3* — нитрид; *4* — бромид; *5* — нитрат; *6* — фосфат; *7* — сульфат

Рисунок 1 — Типовая хроматограмма ионов раствора, содержащая 1 мг/дм^3 различных анионов в воде

6.3 Для установленных следовых количеств хлоридов и сульфатов, определяемых настоящим методом, помехи могут быть вызваны изделиями из стекла, элюентом, реактивами и т. п. Следует соблюдать особую осторожность, чтобы максимально снизить загрязнения. Для предотвращения загрязнения пробы рекомендуется использовать неопудренные перчатки.

7 Аппаратура

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

7.2 Шкаф сушильный для сушки сульфата натрия и хлорида натрия, обеспечивающий температуру (110 ± 5) °С.

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

7.4 Пипетки или измерительные средства для переноса жидкости, соответствующие классу А для стеклянных пипеток, подобные им или автоматические пипетки переменного объема с одноразовыми наконечниками из полипропилена.

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

7.5.1 Контейнер для отбора пробы вместимостью 1 дм^3 с герметизирующей крышкой для предотвращения испарения этанола.

7.6 Хроматограф ионный — аналитическая система со всем необходимым вспомогательным оборудованием, включая шприцы, колонки, устройство для подавления иона и детектор.

7.6.1 Система ввода, способная отбирать 20 мкдм^3, с погрешностью не более 1 % либо рекомендуемые производителем средства измерения.

7.6.2 Система насосная, способная подавать поток жидкой фазы со скоростью 0,2 и 2,5 $см^3$/мин, с погрешностью не более 2 % либо рекомендуемое производителем устройство.

7.6.3 Колонка предварительная для защиты аналитической колонки от сильно удерживаемых компонентов. Лучшее разделение получают с увеличением числа теоретических тарелок.

7.6.4 Колонка, разделяющая анионы, полностью совместимая с аналитической системой и способная достигать удовлетворительного разделения анализируемых веществ — сульфатов и хлоридов (рисунок 1).

7.6.5 Устройство подавления аниона

Применяют два вида устройства: трехкамерное и непрерывное с определенной точностью. Можно использовать другие устройства, если они обеспечивают такие же результаты. Необходимо выполнять рекомендации изготовителя ионного хроматографа.

7.6.5.1 Трехкамерный подход

Применяют слой с микронабивкой в трех камерах, полностью совместимый с растворителем, содержащий катионит (катионообменную смолу или сорбент такого же назначения). Устройство подавления должно непрерывно на потоке химически регенерироваться до своей водородной формы с использованием неорганической кислоты, обеспечивающей ион H^+.

7.6.5.2 Непрерывный подход

Используют непрерывное подавляющее устройство с мембранной регенерацией.

7.6.6 Детектор по электропроводности (малого объема) с контролируемой температурой, измеряемой с точностью до 0,01 °С, и линейным диапазоном от 0 до 1000 мкСм/см.

7.6.7 Интегратор или система программного обеспечения для обработки хроматографических данных, способная измерять площади пиков и значения времени удерживания, а также корректировать данные в соответствии с нулевой линией хроматограммы.

7.7 Перчатки неопудренные, используемые при проведении испытаний.

8 Реактивы

8.1 Чистота реактивов. Используют реактивы х. ч. или более высокой чистоты для приготовления всех проб, стандартных растворов, элюентов и растворов для регенерации. Если нет других указаний, то считается, что все реактивы соответствуют техническим условиям Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества, у которого можно получить технические условия на реактивы[3]. Можно использовать другие классы веществ, если установлено, что реактив достаточно чистый и при его использовании не снижается точность измерения.

8.2 Чистота воды. Если нет других указаний, то применяют воду лабораторного назначения (воду ч. д. а.) класса II по АСТМ Д 1193. Для приготовления элюента и его хранения необходимо выполнять все требования инструкции по эксплуатации ионного хроматографа и поставщика колонки (например, по фильтрации, дегазации и т. п.).

8.3 Исходный буферный раствор элюента — 1,0 мМ бикарбоната натрия ($NaHCO_3$) и 3,2 мМ карбоната натрия (Na_2CO_3). В мерной колбе типа А вместимостью 1 $дм^3$ в воде лабораторного назначения растворяют (8,4000 ± 0,0005) г $NaHCO_3$ и (33,9200 ± 0,0005) г Na_2CO_3, доводят лабораторной водой объем до 1 $дм^3$. Разбавляют 10 $см^3$ этого исходного раствора в мерной колбе типа А вместимостью 1 $дм^3$ вместе с дегазирующим воду реагентом. Можно применять другой раствор элюента, если это допустимо при использовании данной аналитической системы или колонки.

Примечание — Можно приготовить другие объемы исходного раствора, используя соответствующие соотношения реактивов. При этом необходимо соблюдать рекомендации поставщика используемой колонки для этого раствора. Растворы могут быть также приобретены у проверенного поставщика.

8.4 Регенерирующий раствор для устройства подавления ионов — серная кислота 0,1 М. В мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, содержащую около 500 $см^3$ воды ч. д. а., осторожно добавляют 334 $см^3$ серной кислоты х. ч. (относительная плотность — 1,84).

---

[3] Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications, American Chemical Society, Washigton, D.C. (Химические реактивы. Технические условия Американского химического общества, Вашингтон, округ Колумбия). По вопросам проверки 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 Pharmacopoeia and National Formulary, U.S. Pharmacopoeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD. (Фармакопея США и национальный фармакологический справочник).

Предупреждение — При этом образуется очень горячий раствор. Перед разбавлением до объема 1000 см^3 раствор охлаждают. Не допускается добавлять воду к концентрированной серной кислоте.

Разбавляют раствор до объема 1000 см^3 водой ч. д. а. и маркируют этот раствор как 10,0 М серной кислоты. Разбавляют 10,0 см^3 этого концентрата до 1000 см^3 водой ч. д. а. для образования конечного рабочего раствора 0,1 М, применяемого для подавления иона.

Примечание — Другие объемы данного раствора можно приготовить с использованием реактивов в определенной пропорции. Необходимо соблюдать рекомендации поставщика и специальные указания по этому раствору, используемому для устройства подавления ионов.

8.5 Сульфат натрия безводный, х. ч., минимальная чистота — 99 %.

Предупреждение — Избегайте попадания внутрь. Не подвергайте без необходимости внешнему воздействию.

8.6 Хлорид натрия — реактив класса ACS (Американского химического общества) или х. ч., минимальная чистота — 99 %.

8.7 Этанол, денатурированный метанолом, классификации 3А или этанол гистологического качества, безводный, денатурированный этилацетатом, метилизобутилкетоном и прямогонным бензином.

Предупреждение — Огнеопасен, токсичен, может быть вредным или привести к летальному исходу при употреблении внутрь или вдыхании. Избегайте попадания на кожу.

8.8 Перекись водорода — реактив класса ACS , 30%-ный раствор в воде.

8.9 Раствор перекиси водорода, 30%-ный готовый раствор.

9 Приготовление стандартных растворов

9.1 Исходные растворы

9.1.1 Исходный раствор сульфата (примерно 2000 мг/дм^3)

Помещают 5 г безводного сульфата натрия в сушильный шкаф при температуре 110 °С не менее чем на 1 ч, охлаждают и хранят в эксикаторе. Тщательно взвешивают 2,96 г безводного сульфата натрия с погрешностью до 0,1 мг и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3.

Добавляют воду класса II для растворения сульфата натрия и доводят раствор до определенного объема. Вычисляют концентрацию сульфата в растворе, мг/дм^3, по формуле

$$\text{Исходный раствор сульфата} = Na_2SO_4 \cdot 0{,}6764 \cdot (1000 \text{ мг/г})/1 \text{ дм}^3, \quad (1)$$

где Na_2SO_4 — масса Na_2SO_4 , растворенного в 1 дм^3, г;

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

Можно приготовить исходный раствор другого объема при использовании соответствующих соотношений реактивов.

9.1.2 Исходный раствор хлорида (примерно 2000 мг/дм^3)

Помещают 5 г безводного хлорида натрия в сушильный шкаф при температуре 110 °С не менее чем на 1 ч, охлаждают и хранят в эксикаторе.

Взвешивают 3,30 г безводного хлорида натрия с точностью до 0,1 мг и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3. Добавляют воду класса II для растворения хлорида натрия и доводят раствор до нужного объема. Вычисляют концентрацию хлоридов в растворе, мг/дм^3, по формуле

$$\text{Исходный раствор хлорида} = NaCl \cdot 0{,}6068 \cdot (1000 \text{ мг/г})/1 \text{ дм}^3, \quad (2)$$

где NaCl — масса растворенного в 1 дм^3 NaCl, г;

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

Можно приготовить исходный раствор другого объема при использовании соответствующих соотношений реактивов.

9.2 Стандартные растворы хлорида и сульфата в воде

Для получения стандартного раствора нужной концентрации в мерную колбу добавляют воду класса II, исходные растворы сульфата и хлорида и доводят объем до 1 дм^3 в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1 — Типовое приготовление стандартных растворов хлорида и сульфата объемным методом в воде класса II

Стандартный раствор сульфата и хлорида, мг хлорида и сульфата (каждого) в 1 дм^3 воды	Объем исходного раствора хлорида, см^3	Объем исходного раствора сульфата, см^3
Только Cl^- 50	25,00	—
20,0	10,00	10,00
10,0	5,00	5,00
5,0	2,50	2,50
1,0	0,50	0,50
0,5	0,25	0,25
0,3	0,15	0,15

9.2.1 Исходные растворы хлорида и сульфата, приготовленные в соответствии с 9.1, количественно добавляют в колбу и перемешивают с водой класса II в соответствии с таблицей 1. Необходимо точно измерять объемы исходных растворов сульфата и хлорида, добавляемых в колбу, и при доведении объема до 1,00 дм^3 водой класса II. Концентрации сульфата и хлорида каждого стандартного раствора, мг/дм^3, вычисляют по следующим формулам:

$$\text{Сульфат в стандартном растворе} = V_a C_a / V, \quad (3)$$

где V_a — объем исходного раствора сульфата (9.1.1), см^3;
C_a — концентрация исходного сульфата в соответствии с формулой 1, мг/дм^3;
V — конечный объем стандартного раствора, см^3;

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

где V_b — объем исходного раствора хлорида (9.1.2), см^3;
C_b — концентрация исходного хлорида в соответствии с формулой (2), мг/дм^3;
V — конечный объем стандартного раствора, см^3.

9.2.2 Кратные и дробные значения таблицы 1 можно использовать для приготовления различных стандартных растворов, а формулы (3) и (4) используют для расчета концентраций иона в стандартном растворе.

Примечание — Можно использовать альтернативные имеющиеся в продаже стандартные растворы для калибровки при условии, что растворы относятся к первичным стандартным растворам, или сертифицированные стандартные образцы, не содержащие других анализируемых веществ.

10 Калибровка

10.1 Готовят ионный хроматограф в соответствии с инструкциями производителя. В настоящем стандарте не приведены специфические параметры, поскольку разное оборудование требует разных устанавливаемых параметров для элюента, скорости потока и прибора. Калибруют ионный хроматограф не менее чем при пяти уровнях концентраций сульфатов и хлоридов, начиная от уровня несколько выше предела детектирования, и в дальнейшем в области, определяющей рабочий диапазон анализируемых проб. Концентрации используемых калибровочных растворов должны быть в пределах ожидаемого диапазона анализируемых проб. Один или большее количество стандартных растворов используют для проверки линейности калибровочного графика.

10.1.1 Типичные условия ионной хроматографии:

скорость потока — 0,7 см^3/мин;

скорость потока для подавления иона — от 0,5 до 1,0 см^3/мин;

объем петли дозатора — 20 мкдм^3.

10.1.2 В соответствии с инструкциями производителя можно проводить анализ в других условиях. Важно, чтобы окончательная хроматограмма содержала пики хлорида и сульфата, разделенными до нулевой линии, как приведено на рисунке 1. Если получена хроматограмма недостаточного качества, то другие анионы могут препятствовать определению хлоридов и сульфатов.

Примечание — Объем петли дозатора можно менять в зависимости от емкости колонки, чувствительности и других факторов при соответствии руководству по эксплуатации ионного хроматографа и информации по оборудованию, используемому для проведения испытания.

10.1.3 Аналитические кривые должны быть получены на одной шкале детектора, чтобы предотвратить влияние дрейфа на вид кривой.

10.2 График аналитической калибровки необходимо проверять ежедневно или каждый раз перед проведением анализа пробы, чтобы учесть изменения в системе, касающиеся разделения, калибровки и чувствительности, что является частью проверки качества процесса (см. раздел 14).

10.3 Калибровочные графики сульфата и хлорида нужно повторять после любого изменения раствора элюента ионного хроматографа по 8.3, чтобы вновь установить значение времени удерживания ионов и степень разделения.

10.4 Измерение стандартных растворов для калибровки

Вводят 20 мкдм^3 каждого калибровочного раствора, приготовленного по 9.2, в ионный хроматограф и измеряют площади пиков, соответствующих ионам сульфата и хлорида. Ионная хроматограмма калибровочного раствора 1 мг/дм^3 показана на рисунке 1 (другие анионы, если они присутствуют, будут элюироваться, как показано на рисунке 1).

10.5 Строят калибровочные графики сульфата и хлорида, откладывая значения единицы площади пика и концентрации сульфата и хлорида.

Используют линейную регрессию для определения более точной калибровочной прямой. Каждый график должен иметь коэффициент корреляции, полученный методом наименьших квадратов, равный или более 0,99 (рисунки 2 и 3). Фактор отклика для каждого иона R_f является наклоном прямой линии калибровочного графика (мг/см^3/единицы площади).

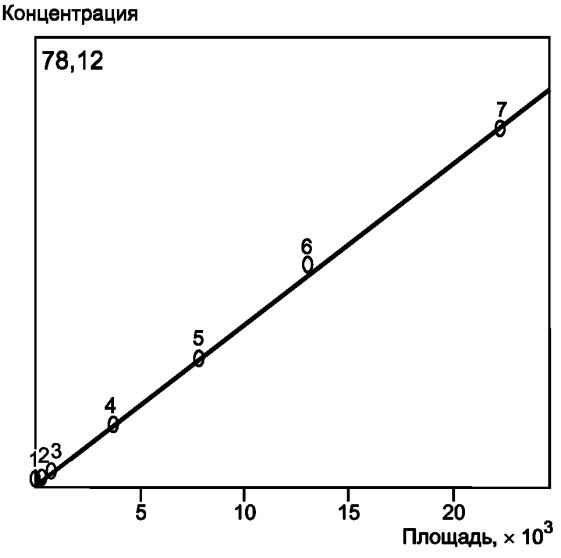


Рисунок 2 — Типичный калибровочный график хлорида

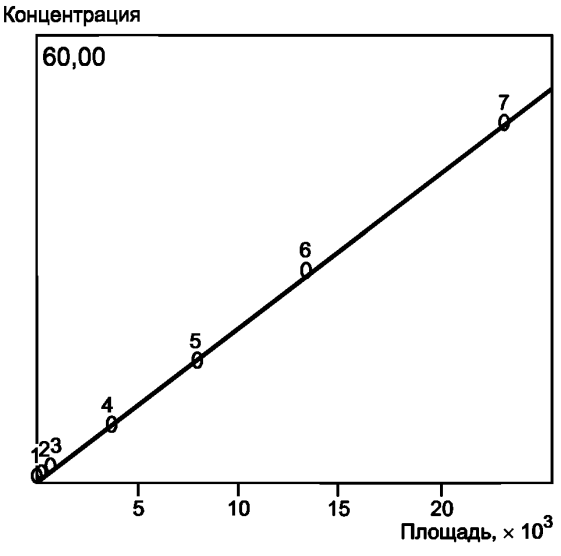


Рисунок 3 — Типичный калибровочный график сульфата

Примечание — Если график зависимости значений площади пика от концентраций иона не является линейным (коэффициент корреляции ниже 0,99), необходимо проверить процедуру испытаний для исключения возможных ошибок и при необходимости повторить калибровку, начиная с раздела 9.

11 Проведение испытаний

11.1 Пробы отбирают по АСТМ Д 4057 или АСТМ Д 4177. Пробы должны быть хорошо перемешаны для обеспечения их однородности. Пробы должны быть отобраны в контейнеры с крышками, которые обеспечивают хорошую герметизацию, исключающую испарение этанола. Контейнеры для проб должны быть чистыми и не должны содержать остаточных хлоридов и сульфатов. Контейнеры должны быть очищены и промыты водой класса II, а затем высушены перед использованием.

11.1.1 Тщательно перемешивают пробы в контейнерах непосредственно перед отбором образца для испытания.

11.2 Готовят ионный хроматограф в соответствии с инструкциями производителя.

11.2.1 Устанавливают равновесие системы при подаче элюента в течение 15—30 мин до получения устойчивой нулевой линии.

11.2.2 Испытание на ионном хроматографе проводят в соответствии с инструкциями производителя.

11.3 Определение общих сульфата и хлорида

11.3.1 Отбирают пробу денатурированного этанола.

11.3.2 Коэффициент D_f равен 1,0, поскольку проба не разбавлена.

11.3.3 Переходят к 11.5.

11.4 Определение потенциального сульфата

11.4.1 В чистый, сухой стеклянный мерный цилиндр вместимостью 10 см^3 вводят 9,5 см^3 испытуемого образца денатурированного этанола.

11.4.2 Добавляют к образцу 0,5 см^3 30%-ного раствора перекиси водорода (конечная концентрация перекиси водорода составит 1,5 %) и тщательно перемешивают.

11.4.3 Коэффициент разбавления D_f равен 1,05.

11.5 Вводят 20 мкдм^3 раствора образца, полученного по 11.3 и 11.4, в ионный хроматограф, измеряют площади пиков, соответствующие ионам хлорида и сульфата.

11.6 Если концентрация аниона, представляющего интерес, превышает максимальное значение для калибровочного раствора, разбавляют раствор образца с денатурированным этанолом, содержащий неизвестное количество сульфата или хлорида, и повторяют измерение.

Учитывают при расчете фактор разбавления сульфата в пробе этанола и вычисляют коэффициент разбавления F по формуле

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

где V_f — объем конечного раствора, см^3;

V_i — объем пробы до разбавления, см^3.

12 Расчеты

12.1 Концентрацию аниона сульфата или хлорида в пробе этанола C, мг/дм^3, вычисляют по формуле

$$C = AR_fFD_f, \quad (6)$$

где A — площадь пика аниона, получаемая на ионной хроматограмме в соответствии с 11.5, условные единицы;

R_f — фактор отклика калибровочного графика по 10.5, мг/дм^3/единицы площади;

F — коэффициент разбавления по формуле 5, равный 1,0 при отсутствии разбавления;

D_f — коэффициент разбавления, равный 1,0 для общих сульфата и хлорида в соответствии с 11.3 и равный 1,05 для потенциального сульфата в соответствии с 11.4.

12.2 Единицы объема (мг/дм^3) можно перевести в массу (мг/кг), используя плотность денатурированного этанола, присутствующего в пробе, в соответствии с формулой (7). Плотность денатурированного этанола может быть измерена по АСТМ Д 4052.

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

где D — плотность денатурированного этанола для общего сульфата, г/см^3, или плотность разбавленной пробы этанол/перекись для потенциального сульфата, г/см^3.

Примечание — Любое количество воды, присутствующее в пробе этанола, будет влиять на плотность пробы. Необходимо измерять плотность пробы для получения наиболее точных результатов, в особенности для потенциального сульфата, где содержание воды составляет примерно 5 % вводимого объема пробы.

13 Отчет

13.1 В отчете об испытаниях содержание хлорида и сульфата должно быть указано с точностью до 0,1 мг/кг в пределах диапазо на калибровки, а также должно быть указано обозначение настоящего стандарта.

14 Контроль качества (QC)

14.1 Указывают характеристики прибора или метода испытаний, анализируя одну или большее число контрольных проб после каждой калибровки и ежедневно в дальнейшем. Например, подходящей контрольной пробой может быть отдельная представительная проба этанола (см. X1.4, приложение X1), которая многократно проанализирована в соответствии с 11.2—11.6. Эти результаты строят в виде контрольной карты для проверки статистической стабильности системы в соответствии с X1.3.

14.1.1 Контрольные пробы могут быть приготовлены на водной основе. Водные аликвоты исходных сульфата и хлорида добавляют в воду класса II в соответствии с таблицей 2 и общий объем раствора доводят до конечного. Концентрации ионов вычисляют в соответствии с формулами (8) и (9). Контрольные пробы, получаемые по таблице 2, анализируют в соответствии с процедурами, приведенными в 11.2—11.6. Эти результаты используют для построения контрольной карты для проверки статистической стабильности системы в соответствии с X1.3.

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

где V_a — объем исходного раствора сульфата (9.1.1), см^3;
C_a — концентрация исходного сульфата [формула (1)], мг/дм^3.

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

где V_b — объем исходного раствора хлорида (9.1.2), см^3;
C_b — концентрация исходного сульфата [формула (2)], мг/дм^3.

Таблица 2 — Контрольные пробы потенциальных сульфата и хлорида

Стандартный раствор сульфата и хлорида, мг хлорида и сульфата (каждого) в 1 дм^3 воды	Объем конечного раствора, дм^3	Объем исходного раствора хлорида, см^3	Объем исходного раствора сульфата, см^3
Только Cl^- 50	1,00	25,00	—
20,0	1,00	10,00	10,00
10,0	1,00	5,00	5,00
5,0	1,00	2,50	2,50
1,0	1,00	0,50	0,50
0,5	1,00	0,25	0,25
0,3	1,00	0,15	0,15

14.1.2 Если для данного испытательного оборудования протокол QC/QA(контроля качества/гарантии качества) отсутствует, можно использовать приложение X1 в качестве QC/QA.

15 Прецизионность и отклонение[4)]

15.1 Прецизионность настоящего метода испытаний определена статистическим исследованием результатов межлабораторных испытаний. Для измерения общих хлоридов оба способа подавления обеспечивают одинаковую точность. Для общих и потенциальных сульфатов данные указывают на две отдельные статистические совокупности, отражающие использование подхода регенерации трехкамерного подавляющего устройства с набивным слоем и подхода регенерации с мембранным непрерывным подавляющим устройством. Для обоих типов регенерации получены уравнения для расчета прецизионности; в таблице 3 приведены расчетные данные.

Таблица 3 — Прецизионность метода

Анализируемое вещество	Значение, мг/кг	Повторяемость r (трехкамерное устройство)	Воспроизводимость R (трехкамерное устройство)	Повторяемость r (непрерывное устройство)	Воспроизводимость R (непрерывное устройство)
Общий хлорид	1,0	0,07	0,42	0,07	0,42
	20,0	0,56	3,40	0,56	3,40
	50,0	1,06	6,45	1,06	6,45

[4)] Подтверждающие данные можно получить в ACTM по заявке Research Report RR: D02-1614.

Окончание таблицы 3

Анализируемое вещество	Значение, мг/кг	Повторяемость r (трехкамерное устройство)	Воспроизводимость R (трехкамерное устройство)	Повторяемость r (непрерывное устройство)	Воспроизводимость R (непрерывное устройство)
Общий сульфат	1,0	0,09	1,22	0,25	1,60
	4,0	0,20	2,86	0,61	3,99
	20,0	0,55	7,73	1,77	11,54
Потенциальный сульфат	1,0	0,13	0,97	0,27	1,43
	4,0	0,33	2,55	0,71	3,73
	20,0	1,01	7,80	2,16	11,32

15.1.1 Повторяемость *r*

Расхождение результатов последовательных испытаний, полученных одним и тем же оператором с использованием одной и той же аппаратуры при постоянных рабочих условиях на идентичном исследуемом материале в течение длительного времени при нормальной и правильной работе в соответствии с настоящим методом испытаний, должно иметь следующие значения повторяемости:

15.1.1.1 Общие хлориды. Предел обнаружения (PLOQ) составляет 0,75 мг/кг. Повторяемость r от 0,75 до 50,00 мг/кг измеренных общих хлоридов вычисляют по формуле

$$r = 6{,}851\ E\text{-}02\ X^{0{,}7000}. \quad (10)$$

Регенерация трехкамерного подавляющего устройства

15.1.1.2 Общие сульфаты. Предел обнаружения (PLOQ) составляет 0,02 мг/кг. Повторяемость r от 1,0 до 20,0 мг/кг измеренного общего сульфата вычисляют по формуле

$$r = 8{,}604\ E\text{-}02\ (X + 1{,}000\ E\text{-}04)^{0{,}6175}. \quad (11)$$

15.1.1.3 Потенциальные сульфаты. Предел обнаружения (PLOQ) составляет 0,1 мг/кг. Повторяемость r от 1,0 до 20,0 мг/кг измеренных потенциальных сульфатов вычисляют по формуле

$$r = 0{,}1266X^{0{,}6940}. \quad (12)$$

Регенерация мембранного непрерывного подавляющего устройства

15.1.1.4 Общие сульфаты. Предел обнаружения (PLOQ) составляет 0,6 мг/кг. Повторяемость r от 1,0 до 20 мг/кг измеренных потенциальных сульфатов вычисляют по формуле

$$r = 0{,}2451\ (X + 1{,}000\ E\text{-}04)^{0{,}6593}. \quad (13)$$

15.1.1.5 Потенциальные сульфаты. Предел обнаружения (PLOQ) составляет 1,0 мг/кг. Повторяемость r от 1,0 до 20 мг/кг измеренных потенциальных сульфатов вычисляют по формуле

$$r = 0{,}2741X^{0{,}6897}, \quad (14)$$

где X — концентрация анализируемого вещества, мг/кг.

15.1.2 Воспроизводимость *R*

Расхождение результатов двух единичных и независимых испытаний, полученных разными операторами, работающими в разных лабораториях, на идентичном исследуемом материале в течение длительного времени при нормальной и правильной работе в соответствии с данным методом испытаний, должно иметь следующие значения воспроизводимости:

15.1.2.1 Общие хлориды. Воспроизводимость R от 0,75 до 50,00 мг/кг общих хлоридов вычисляют по формуле

$$R = 0{,}4172X^{0{,}7000}. \quad (15)$$

Регенерация трехкамерного подавляющего устройства

15.1.2.2 Общие сульфаты. Воспроизводимость R от 1,0 и 20 мг/кг общих сульфатов вычисляют по формуле

$$R = 1{,}2160(X + 1{,}000\ E\text{-}04)^{0{,}6175}. \quad (16)$$

15.1.2.3 Потенциальные сульфаты. Воспроизводимость R от 1,0 до 20 мг/кг потенциальных сульфатов вычисляют по формуле

$$R = 0{,}9749X^{0{,}6940}. \quad (17)$$

Регенерация мембранного непрерывного подавляющего устройства

15.1.2.4 Общие сульфаты. Воспроизводимость R от 1,0 до 20 мг/кг общих сульфатов вычисляют по формуле

$$R = 1{,}6015\ (X + 1{,}000\ E\text{-}04)^{0{,}6593}. \quad (18)$$

15.1.2.5 Потенциальные сульфаты. Воспроизводимость R от 1,0 до 20 мг/кг потенциальных сульфатов вычисляют по формуле

$$R = 1{,}4334\ X^{0{,}6897}. \quad (19)$$

15.2 Отклонение

Поскольку не существует стандартного образца с установленными аттестованными значениями сульфатов и хлоридов в этаноле, не может быть определено отклонение настоящего метода. Однако можно определить отклонение для общих и потенциальных сульфатов между подходами регенерации с трехкамерным и непрерывным подавляющими устройствами в соответствии со следующим уравнением

$$R^2 = 0{,}9987\text{: Непрерывный} = (0{,}9525\ \text{трехкамерный}) — 0{,}1219. \quad (20)$$

15.3 В таблице 3 приведены значения показателей прецизионности, рассчитанные по формулам (10)—(19).

Приложение Х1
(справочное)

Контроль качества (QC)

Х1.1 Необходимо подтверждать характеристики прибора и процедуры метода испытаний, анализируя образцы контроля качества (образцы QC).

Х1.2 Прежде чем проводить контроль процесса измерения, пользователю настоящего метода испытаний необходимо определить среднее значение и границы допустимых отклонений для образца QC (АСТМ Д 6299, АСТМ Д 6792 и MNL7[5)]). Любой контроль данных, выходящих за пределы допускаемых отклонений, должен сопровождаться исследованием основной причины этого факта. В результате такого исследования может, но не обязательно, возникнуть необходимость повторной калибровки прибора.

Х1.3 При отсутствии четких требований в методе испытаний частота проведения испытания образца QC зависит от критичности измеренного показателя, получаемой стабильности процесса испытаний и требований потребителя. Обычно образец QC анализируют каждый день при проведении испытаний наряду с анализом обычных образцов. Частота проведения QC должна быть увеличена, если анализируют большое число образцов. Если доказано, что испытание находится в пределах статистического контроля, частота QC испытаний может быть уменьшена. Показатели прецизионности для образцов QC должны быть сверены с показателями прецизионности метода по настоящему стандарту.

Х1.4 Рекомендуется, по возможности, чтобы тип образцов QC, подвергаемых регулярным испытаниям, был достаточно представительным по отношению к обычно анализируемым образцам. Должна быть доступна поставка материала образцов QC в достаточном количестве в течение намеченного периода использования, а также должна быть обеспечена однородность и стабильность образцов QC при намеченных условиях хранения. Дальнейшие указания по QC изложены в АСТМ Д 6299 и АСТМ Д 6792, методы статистического контроля с использованием контрольных карт — в MNL7[5)].

[5)] MNL7, Справочник по представлению анализа данных контрольных карт, 6-е издание, доступен в АСТМ.

Приложение ДА
(справочное)

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

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
АСТМ Д 1193	—	*
АСТМ Д 4052	—	*
АСТМ Д 4057	NEQ	ГОСТ Р 52659—2006 «Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб»
АСТМ Д 4177	NEQ	ГОСТ 2517—85 «Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб»
АСТМ Д 5827	—	*
АСТМ Д 6299	—	*
АСТМ Д 6792	—	*
АСТМ Д 7318	—	*
АСТМ Д 7328	IDT	ГОСТ Р 54287—2010 «Топливо этанольное. Определение общего и потенциального содержания неорганических сульфатов и общего содержания неорганических хлоридов методом ионной хроматографии с использованием водного впрыска образца»

* Соответствующий национальный 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.

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:
- IDT— идентичные стандарты;
- NEQ — неэквивалентные стандарты.

УДК 621.892:543:006.354 ОКС 75.080 Б02 ОКСТУ 0209

Ключевые слова: этанольное топливо, анионы, хлорид, прямой ввод, неорганический хлорид, сульфат, неорганический сульфат, потенциальный сульфат, хроматография с подавлением иона, общий хлорид, общий сульфат

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 20.12.2011. Подписано в печать 17.01.2012. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 1,60. Тираж 119 экз. Зак. 52.

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