ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 54323— 2011

БЕНЗИНЫ АВТОМОБИЛЬНЫЕ

Определение N-метиланилина методом капиллярной газовой хроматографии

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2011

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

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 25 мая 2011 г. № 99-ст

4 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

© Стандартинформ, 2011

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 Обработка результатов 7
10 Прецизионность метода 7

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

БЕНЗИНЫ АВТОМОБИЛЬНЫЕ

Определение N-метиланилина методом капиллярной газовой хроматографии

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

Дата введения — 2012—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 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 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2517—85 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 ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. 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 рассчитывают 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-диэтилбензона, инжектором для ввода пробы, ПИД, с соответствующим программным обеспечением для регистрации результатов на компьютере или самопишущем устройстве. Характеристики аппаратуры, приведенные в таблице 1, обеспечивают получение показателей прецизионности, указанных в разделе 10.

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.

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», вместимость, 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».

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 не менее 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, класс загрязненности «0».

5.4 Гептан эталонный, х.ч., по ГОСТ 25828.

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

Допускается использование аппаратуры, материалов и реактивов, обеспечивающих 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, а затем в сушильном шкафу при температуре (100 ± 5) °С.

7.2 Включают и готовят 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 *н*-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.

Таблица 2 — Градуировочные растворы

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

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

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

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

Растворы готовят в день проведения градуировки.

Примечание — При необходимости приготовления большего объема градуировочных растворов используют соответственно большие количества *н*-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 допускается наличие пузырьков воздуха в микрошприце.

7.4.2.1 В хроматограф вводят одну дозу градуировочного раствора № 1. При автоматическом вводе время дозирования может составлять 1 мин.

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

7.4.2.2 Общее время проведения одного цикла анализа (ввод одной дозы 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 второй дозы градуировочного раствора № 2) регистрацию сигнала не прерывают и продолжают анализ. На последней регистрируемой хроматограмме выходят два пика растворителя (*н*-гептана) от двух последних дозирований, а затем четыре пика ММА с циклом анализа примерно 7 мин от четырех дозирований в данной серии анализов градуировочных растворов № 1 и № 2.

После 50 мин работы хроматографа на хроматограмме наблюдается 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 из четырех дозирований градуировочных растворов № 3, № 4 и № 5, № 6 в соответствии с 7.4.2.1—7.4.2.4.

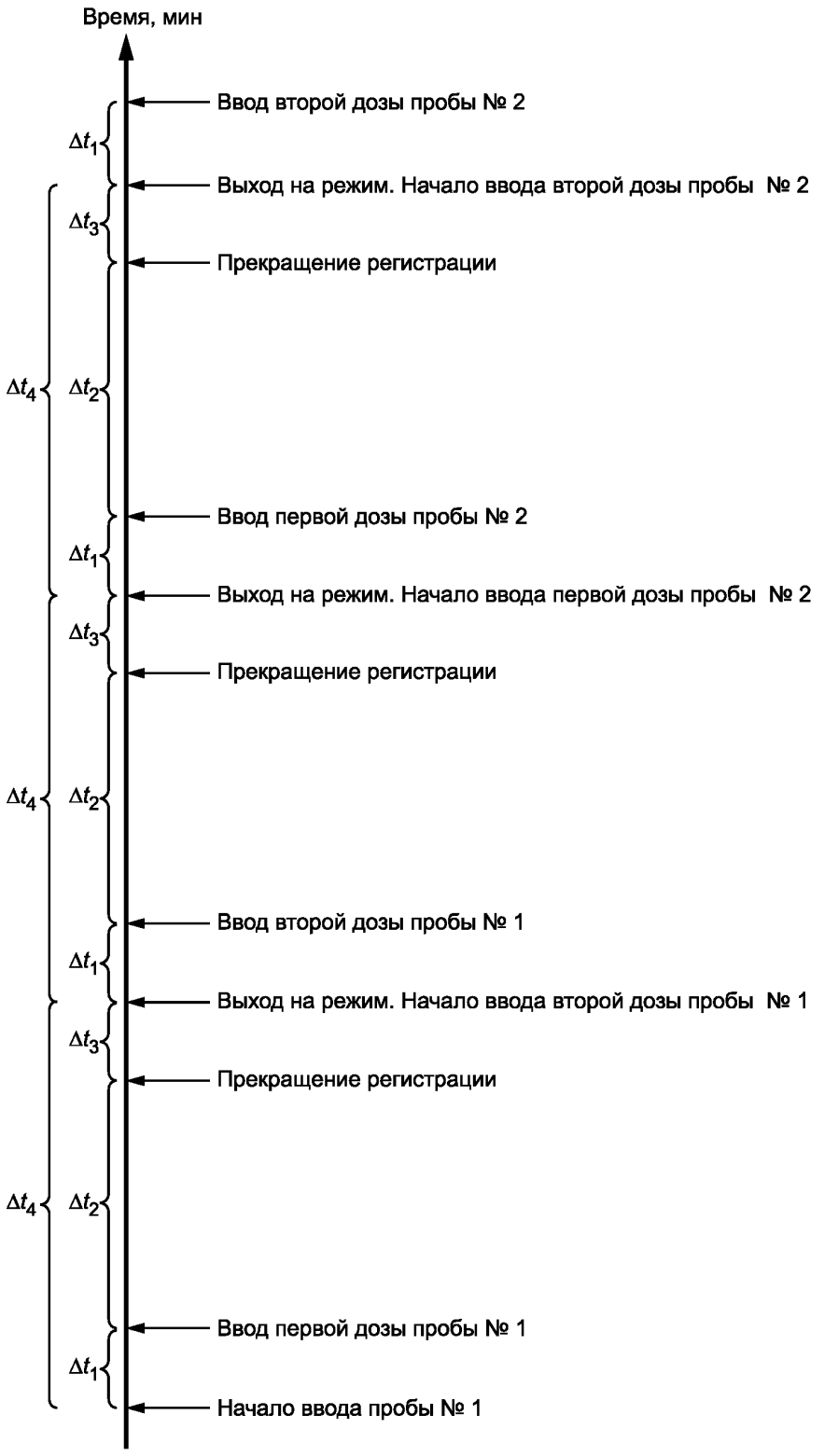
На рисунке 1 представлена схема проведения градуировки, описанной в 7.4.2.1—7.4.2.5 при автоматическом дозировании. При ручном дозировании интервалы Δt_1 и Δt_3 отсутствуют.

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 в соответствующем программном обеспечении выполняют расчеты по обработке хроматограмм и строят градуировочный график зависимости концентрации ММА (C, % об.) от площади пиков (S, мВ · мин). При отсутствии программы 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 с этими точками. Если выпадающие точки сохраняются при повторных испытаниях, вновь готовят соответствующие градуировочные растворы и выполняют их анализ.

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 (около 7 мин)

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

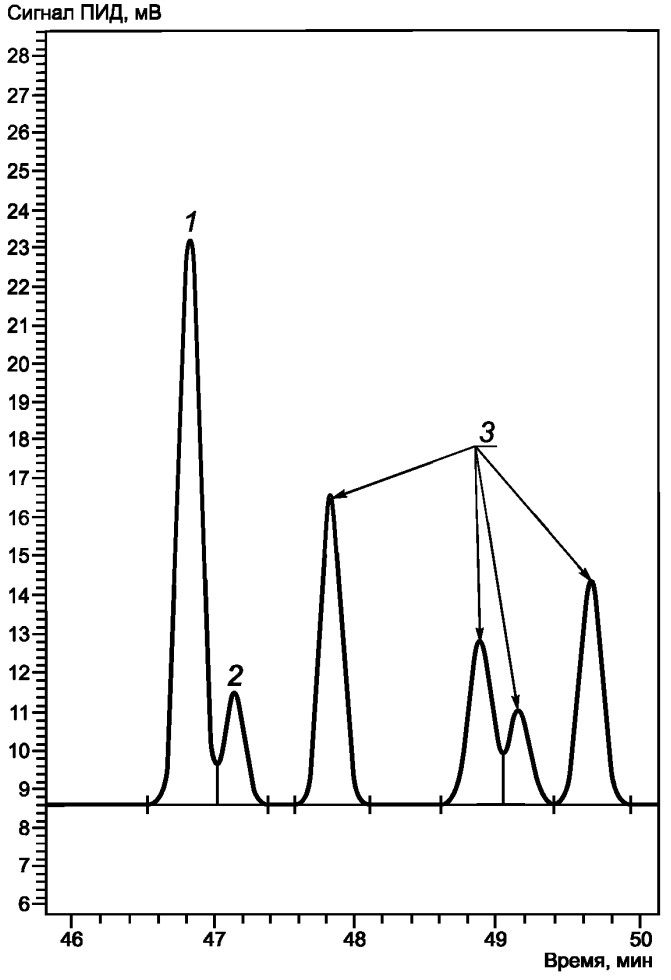
8 Проведение испытания

8.1 Условия проведения испытания приведены в таблице 1.

8.2 Испытуемый образец бензина вводят в хроматограф. 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.

В результате проведения анализа получают площадь пика ММА *S*.

8.3 Типичный вид участка хроматограммы образца бензина, содержащего ММА, приведен 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. Идентификацию ММА и 1,3-ДЭБ проводят по значениям времени удерживания.

Коэффициент разделения *R* пиков ММА и 1,3-ДЭБ вычисляют по следующей 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 — При невыполнении требований по разделению ММА и ДЭБ необходимо снизить начальную температуру анализа в режиме программирования колонки (таблица 1) последовательно до температуры 85 °С, 80 °С и т.д., пока не будет выполнено условие $R > 1,5$. Если неудовлетворительное разделение связано с ухудшением характеристик капиллярной колонки, необходимо провести ее кондиционирование в соответствии с инструкцией производителя или заменить.

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

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

Примечание — Не рекомендуется на хроматографе с капиллярной колонкой проводить испытания образцов с концентрациями ММА более 5 % об. Так как этот продукт плохо вымывается из прибора, рекомендуется после нескольких испытаний провести анализ с дозированием чистого гептана, чтобы получить чистую нулевую линию на месте выхода ММА.

9 Обработка результатов

9.1 В соответствии с полученными значениями площадей пиков S рассчитывают концентрацию ММА C, % об., по следующей формуле

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

где K — градуировочный коэффициент в соответствии с 7.4.3;

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

9.2 Расчет всех значений показателей проводят до второго десятичного знака. За результат испытания принимают среднеарифметическое значение результатов двух единичных испытаний. Результат испытания округляют до первого десятичного знака.

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

10 Прецизионность метода

10.1 Повторяемость

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

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

где X — значение концентрации ММА, % об.

10.2 Воспроизводимость

Допускаемое расхождение двух независимых результатов испытаний, полученных разными исполнителями в разное время на идентичном материале в разных лабораториях с использованием различного оборудования с 95 %-ной доверительной вероятностью, не должно превышать значений, полученных по следующей формуле

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

где X — значение концентрации ММА, % об.

УДК 621.892:543:006.354 ОКС 75.080 Б19 ОКСТУ 0209

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

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Р.А. Ментова*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 16.06.2011. Подписано в печать 27.06.2011. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,87. Тираж 151 экз. Зак. 546.

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