ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 53199— 2008

ТОПЛИВО ЭТАНОЛЬНОЕ

Определение этанола методом газовой хроматографии

Издание официальное

БЗ 9—2008/306

Москва
Стандартинформ
2009

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 «ВНИИНП») на основе собственного аутентичного перевода 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 25 декабря 2008 г. № 677-ст

4 Настоящий стандарт идентичен стандарту АСТМ Д 5501—2004 «Стандартный метод определения содержания этанола в денатурированном этанольном топливе газовой хроматографией» (ASTM D 5501—2004 «Standard test method for determination of ethanol content of denatured fuel ethanol by gas 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, сведения о которых приведены в дополнительном приложении А

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, 2009

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ТОПЛИВО ЭТАНОЛЬНОЕ

Определение этанола методом газовой хроматографии

Ethanol fuel.
Determination of ethanol content by method of gas chromatography

Дата введения — 2010—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт распространяется на этанольное топливо и устанавливает метод газовой хроматографии определения этанола.

1.2 Массовая доля этанола определяется в диапазоне от 93 % до 97 %, метанола — от 0,1 % до 0,6 %.

В настоящем стандарте приведены формулы для пересчета содержания этих спиртов из процентов по массе в проценты по объему.

1.3 Настоящий метод позволяет идентифицировать метанол и определять его количественно, но не предусматривает идентификацию всех индивидуальных компонентов, из которых состоит денатурирующий агент (бензин).

1.4 Содержание воды не может быть определено настоящим методом, ее количество измеряют, например, методом по АСТМ Д 1364, а результат используют для уточнения хроматографических значений.

1.5 Настоящий метод не применим для примесей, температура кипения которых выше 225 °С, или примесей, которые не вызывают или вызывают слабый отклик пламенно-ионизационного детектора, таких как вода.

1.6 Значения, установленные в единицах СИ, следует рассматривать как стандартные. Значения, приведенные в скобках, носят исключительно информационный характер.

1.7 Стандарт не ставит целью включать все меры техники безопасности, если таковые имеются, связанные с его применением. Пользователь стандарта ответственен за установление необходимых правил техники безопасности перед его применением.

2 Нормативные ссылки*

2.1 В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

АСТМ Е 355 Руководство по терминам и определениям газовой хроматографии

АСТМ Е 594 Руководство по испытанию пламенно-ионизационных детекторов, используемых в газовой хроматографии

АСТМ Е 1064 Метод определения воды в органических жидкостях кулонометрическим титрованием Карла Фишера

АСТМ Д 1298 Метод определения плотности, относительной плотности (удельного веса) или плотности в градусах API сырой нефти и жидких нефтепродуктов ареометром

АСТМ Д 1364 Метод определения воды в летучих растворителях (метод с реактивом Фишера)

* Для недатированных ссылок следует применять последнее издание стандартов, включая все изменения.

Издание официальное

АСТМ Д 4052 Метод определения плотности и относительной плотности жидкостей с помощью цифрового денсиметра

АСТМ Д 4057 Руководство по ручному методу отбора проб нефти и нефтепродуктов

АСТМ Д 4307 Руководство по приготовлению жидких смесей для использования в качестве аналитических стандартов

АСТМ Д 4626 Руководство по расчету факторов отклика газовой хроматографии

АСТМ Д 4806 Спецификация на денатурированный топливный этанол для смешивания с бензинами, используемый в качестве моторного топлива для двигателей с искровым зажиганием

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по АСТМ Е 355 и АСТМ Е 594.

4 Сущность метода

Представительную аликвоту образца этанольного топлива помещают в газовый хроматограф, оснащенный капиллярной колонкой с полидиметилсилоксановой фазой, привитой к внутренней поверхности колонки. Газом-носителем является гелий, который переносит испаряющийся образец через колонку, где компоненты разделяются в процессе хроматографии. Компоненты детектируются плазменно-ионизационным детектором по мере того, как они элюируют в колонке. Сигнал детектора обрабатывается электронной системой сбора данных. Идентификация метанола и этанола происходит путем сравнения их времени удерживания со временем удерживания, определенным для стандартных растворов при одинаковых условиях. Массовые доли (% масс.) всех компонентов определяют по нормализованным площадям пиков.

5 Значение и применение

5.1 Этанольное топливо должно быть денатурировано бензином и соответствовать определенным стандартам. Определение количества денатурирующего агента важно для обеспечения соответствия смешанных топлив национальным стандартам. Настоящий стандарт устанавливает метод определения процентного количества этанола (т.е. массовой или объемной доли этанола как основного вещества) в этанольном топливе, которое смешано с бензином.

6 Аппаратура

6.1 Газовый хроматограф, условия работы которого приведены в таблице 1. Для надлежащего введения образца применяют инжектор с испарителем, обеспечивающий ввод образца с оптимальным соотношением деления потока (например 200:1). Регуляторы расхода газа-носителя должны быть соответствующей точности, чтобы обеспечивать воспроизводимость расхода газа в колонке и соотношение деления потоков для поддержания прецизионности метода. Оборудование и способы контроля давления должны быть такими, чтобы поддерживать линейную скорость, необходимую в используемой колонке. Применяют пламенно-ионизационный детектор, связанный с газовыми регуляторами и электроникой и позволяющий получить оптимальный отклик при работе с капиллярной колонкой.

Таблица 1 — Типичные параметры проведения анализа

Параметр	Значение	
Колонка:		
Длина, м	100	150
Начальная температура, °С	15	60
Начальное время удерживания, мин	12	15
Скорость программирования, °С/мин	30	30
Конечная температура, °С	250	250
Время анализа, мин	19	23

Окончание таблицы 1

Параметр	Значение
Инжектор:	
Температура, °С Соотношение деления потока Объем образца, мкл	300 200:1 0,1—0,5
Детектор:	
Тип Температура, °С Газ для образования пламени Газ для окисления Газ для поддува	Пламенно-ионизационный 300 Водород (~30 $см^3$/мин) Воздух (~300 $см^3$/мин) Азот (~30 $см^3$/мин)
Газ-носитель:	
Тип Линейная скорость, см/с	Гелий 21—24

6.2 Введение образца

Применяют ручной или автоматический ввод образца шприцем в инжектор. Применяют устройства, обеспечивающие объем вводимого образца в диапазоне от 0,1 до 0,5 мкл. Следует учесть, что плохая методика ввода образца, неподходящая конструкция испарителя, перегрузка колонки могут привести к плохому разделению. Избегают перегрузки колонки особенно по пику этанола и устраняют ее во время проведения анализа.

6.3 Колонка

Используют капиллярную колонку из кварцевого стекла с привитой неполярной полидиметилсилоксановой фазой. Возможно применение других колонок, эквивалентных по эффективности, разрешающей способности и полярности.

6.3.1 Применяют капиллярную колонку длиной 150 м с толщиной стенки 0,25 мм, покрытую привитой пленкой полидиметилсилоксана в качестве неполярной неподвижной фазы толщиной 1 мкм, или капиллярную колонку длиной 100 м с толщиной стенки 0,25 мм и толщиной пленки полидиметилсилоксана 0,5 мкм.

6.4 Электронная система сбора данных — это любое устройство для сбора и обобщения данных, используемое для количественного определения и выполняющее, как минимум, следующие функции:

6.4.1 обработку по крайней мере 80 пиков/анализ;

6.4.2 расчет нормируемого процента на основании площади пика и использования факторов отклика;

6.4.3 идентификацию индивидуальных компонентов по времени удерживания;

6.4.4 способность устранять шумы и всплески (ложные пики);

6.4.5 различные скорости реагирования на быстрые (менее 1 с) пики;

6.4.6 расположение положительной и отрицательной корректировкой наклона базовой линии;

6.4.7 изменение чувствительности определения для узких и широких пиков;

6.4.8 разделение нечетких пиков путем проведения перпендикуляра от вершины к основанию или касательной.

7 Реактивы и материалы

7.1 Чистота реактивов

Во всех испытаниях должны использоваться реактивы класса х.ч.

7.2 Гелий, газ-носитель, чистотой не менее 99,95 % мол. Используют системы удаления кислорода и фильтры (**Предупреждение** — Сжатый газ под высоким давлением).

7.3 Газы детекторные: водород, воздух и азот

Чистота водорода и азота должна быть не менее 99,95 %. Воздух не должен содержать углеводороды. Подачу детекторных газов рекомендуется проводить через фильтры (**Предупреждение** — Водород — огнеопасный газ при высоком давлении; воздух и азот — сжатые газы под высоким давлением).

7.4 Стандартные образцы для калибровки и идентификации

Анализируемые стандартные образцы используют для идентификации по времени удерживания всех компонентов, а также для калибровки при количественных измерениях. Эти вещества должны быть известной чистоты и не содержать других анализируемых компонентов.

7.4.1 Этанол (**Предупреждение** — Легковоспламеняющийся и может быть вредным или смертельным при проглатывании или вдыхании), см. примечание.

Примечание — Только этанол чистотой не менее 99,5 % отвечает требованиям настоящего метода испытания.

7.4.2 Метанол (**Предупреждение** — Легковоспламеняющийся и может быть вредным или смертельным при проглатывании или вдыхании).

7.4.3 Гептан (**Предупреждение** — Легковоспламеняющийся и может быть вредным или смертельным при проглатывании или вдыхании).

8 Отбор проб

8.1 Этанол для денатурирования может быть отобран в открытый контейнер, так как предполагаемое давление его паров менее 21 кПа (3 фунта на квадратный дюйм). Более подробно отбор проб изложен в АСТМ Д 4057. После наполнения образцом контейнер сразу закупоривают.

8.2 Переносят аликвоту образца в пробирку с мембраной и опечатывают. Получают испытуемую порцию для анализа прямо из опечатанной бутылки с мембраной механическим или автоматическим инжекционным шприцем.

9 Подготовка аппаратуры

9.1 Собирают и проверяют колонку в соответствии с инструкциями изготовителя. После создания соответствующих условий прикрепляют колонку выходным отверстием к входному отверстию пламенно-ионизационного детектора и проверяют на утечку всю систему. Когда перед работой обнаружена утечка, уплотняют или перемещают фитинги.

9.2 Устанавливают скорость потока газа-носителя так, чтобы при начальной температуре потока линейная скорость газа $\bar{\mu}$ была в диапазоне от 21 до 24 см/с, рассчитывая ее по формуле

$$\bar{\mu} = \frac{L}{t_m}, \qquad (1)$$

где $\bar{\mu}$ — линейная скорость газа, см/с;

L — длина колонки, см;

t_m — время удерживания метана, с.

Скорость потока устанавливают увеличением или снижением давления газа-носителя в инжекторе.

9.3 Устанавливают рабочие параметры газового хроматографа (таблица 1) и поддерживают равновесие системы.

9.4 Линейность

Линейность газохроматографической системы должна быть установлена перед анализом образцов.

9.4.1 Используемое соотношение разделения потоков зависит от характеристик линейности разделения отдельного инжектора и объема колонки. Объем отдельной колонки по отношению к компоненту образца пропорционален количеству жидкой фазы (с учетом набивки или толщины пленки) и соотношению температуры колонки к температуре кипения компонента (давление паров). Перегрузка колонки может вызвать потерю разрешения для компонентов и несоответствие по времени удерживания, так как получаемые пики будут искажены. Это может привести к ошибочной идентификации компо-

нентов. Во время оценки колонки и исследования линейности пиков в первую очередь обращают внимание на их асимметрию, указывающую на то, что колонка перегружена. Отмечают количество компонента и впоследствии избегают условий, приводящих к этому во время реального анализа.

9.4.2 Линейность разделения потока должна быть установлена так, чтобы обеспечивать правильность количественных результатов анализа. Используют стандартную смесь с известным составом этанола, метанола и 10—20 чистых углеводородов в процентах по массе, перекрывающих диапазон кипения настоящего метода определения. Определенный массовый процент для каждого компонента должен соответствовать известной по массе концентрации с расхождением ± 3 %.

9.4.3 Линейность пламенно-ионизационного детектора (ПИД) должна быть подтверждена. Следует обращаться к АСТМ Е 594 по соответствующей процедуре. График зависимости площадей пиков от концентрации этанола для приготовления стандартов в диапазоне интересующих концентраций должен быть линейным. Если график нелинейный, то соотношение разделения должно быть увеличено или диапазон детектора должен быть менее чувствительным.

10 Калибровка и идентификация

10.1 Идентификация

Используя *н*-гептан в качестве растворителя, определяют время удерживания этанола и метанола, анализируя их раздельно или в известных смесях, в количествах, пропорциональных их ожидаемому содержанию в испытуемой смеси.

10.2 Калибровка

Типичные массовые факторы отклика (массовые коэффициенты чувствительности) для этанола и метанола представлены в таблице 2. Эти факторы отклика должны быть определены путем анализа стандартного вещества, которое было получено в соответствии с АСТМ Д 4307. Этот стандарт включает в себя количества этанола и метанола, близкие по содержанию к реальному образцу, с использованием *н*-гептана в качестве растворителя. Типичный состав стандарта может быть следующим: около 96 % этанола, 0,1 % метанола и 3,9 % *н*-гептана. Рассчитывают массовый фактор отклика (коэффициент чувствительности) в соответствии с АСТМ Д 4626.

Таблица 2 —Типичные массы компонентов

Компонент	Типичный массовый относительный фактор отклика*	Относительная плотность при 15,56 °С (60 °F)
Метанол	3,20	0,796
Этанол	2,06	0,764
* Для *н*-гептана равен 1.		

11 Проведение испытания

11.1 Устанавливают рабочие параметры прибора в соответствии с таблицей 1.

11.2 Устанавливают чувствительность прибора, так чтобы любой компонент с содержанием не менее 0,002 % масс. мог быть определен и интегрирован.

11.3 Вводят 0,1—0,5 мкл образца в инжекционный блок и начинают анализ. Получают хроматограмму и результат интегрирования пиков. Пример хроматограммы представлен на рисунке 1.

11.4 Для расчета пика этанола применяют тангенциальное сканирование в том случае, если компоненты денатурирующего агента элюируют на размытом заднем фронте пика этанола.

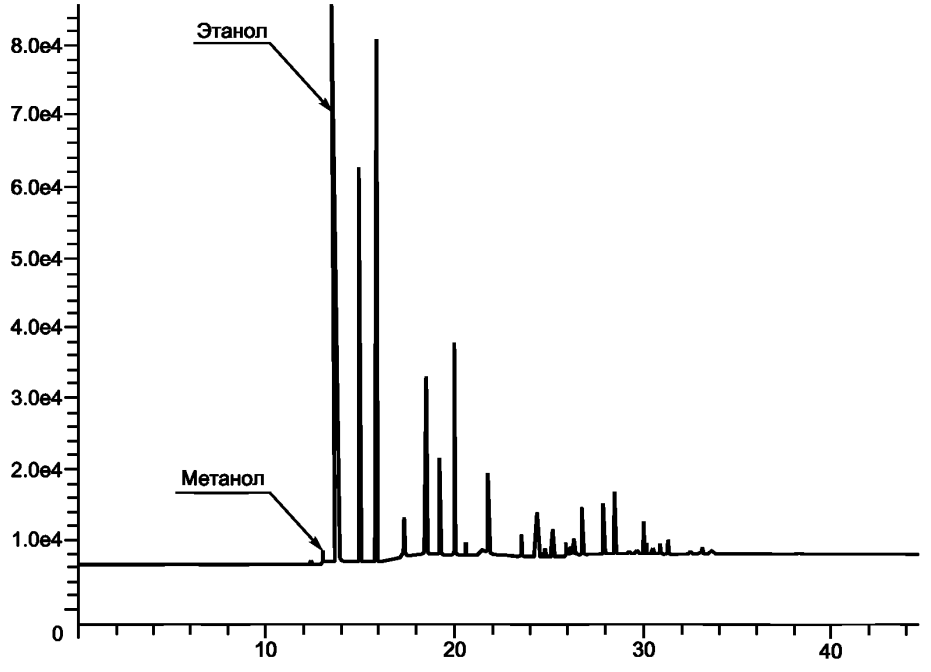


Рисунок 1 — Пример хроматограммы

12 Обработка результатов

12.1 Умножают площадь каждого идентифицированного пика на соответствующий массовый относительный фактор отклика, соответствующий каждому идентифицированному индивидуальному компоненту; для неизвестных компонентов фактор отклика принимают равным 1,000.

12.2 Определяют относительную массовую долю, %, индивидуального спирта по формуле

$$RM_i = \frac{AR_i 100}{AR_t}, \quad (2)$$

где RM_i — массовая доля индивидуального спирта, %;

AR_i — площадь пика индивидуального спирта, скорректированная по величине, полученной в 12.1, $см^2$;

AR_t — общая площадь всех скорректированных площадей (12.1) определенных пиков, $см^2$.

12.3 Находят массовую долю (%) воды в образце. Можно использовать методы испытания по АСТМ Д 1364 и АСТМ Е 1064 или эквивалентные.

12.4 Определяют массовую долю спиртов, %, по формуле

$$M_i = \frac{RM_i(100 - M_в)}{100}, \quad (3)$$

где M_i — массовая доля индивидуального определяемого спирта, %;

RM_i — относительная массовая доля индивидуального спирта из формулы (2), %;

$M_в$ — массовая доля воды в образце, %.

12.5 Объемную долю спирта, % об., рассчитывают по формуле

$$V_i = \frac{M_i D_s}{D_i}, \quad (4)$$

где V_i — объемная доля i-го компонента, % об.;

M_i — массовая доля i-го компонента по формуле (3), % масс.;

D_s — относительная плотность образца, определенная по АСТМ Д 1298 или АСТМ Д 4052;

D_i — относительная плотность при 15,56 °С (60 °F) i-го компонента (таблица 2).

13 Протокол испытания

13.1 Записывают концентрацию индивидуальных спиртов с точностью до 0,01 % масс., используя формулу (3), или с точностью до 0,01 % об., используя формулу (4).

14 Прецизионность и смещение

14.1 Прецизионность

Прецизионность настоящего метода испытания определяют путем статистической обработки результатов межлабораторных газохроматографических испытаний.

14.1.1 Повторяемость (сходимость)

Расхождение между последовательными результатами испытаний, полученными одним и тем же лаборантом на одной аппаратуре при постоянно действующих условиях на идентичном исследуемом материале в течение длительного времени работы при нормальном и правильном выполнении метода испытаний, может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати (таблица 3).

Таблица 3

В процентах по массе

Компонент	Диапазон массовой доли	Повторяемость
Этанол	93—97	0,21
Метанол	0,01—0,6	$0{,}01859\sqrt{X}$*
* X измеряется в процентах по массе.		

14.1.2 Воспроизводимость

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами испытания, полученными разными лаборантами, работающими в разных лабораториях на идентичном исследуемом материале в течение длительного времени работы при нормальном и правильном выполнении метода испытания, может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати (таблица 4).

Таблица 4

В процентах по массе

Компонент	Диапазон массовой доли	Воспроизводимость
Этанол	93—97	0,53
Метанол	0,01—0,6	$0{,}1172\sqrt{X}$*
* X измеряется в процентах по массе.		

Примечание — В таблице 5 приведены данные значений повторяемости и воспроизводимости для этанола и метанола, полученные по 14.1.1 и 14.1.2.

Таблица 5 — Рассчитанные значения прецизионности для этанола и метанола

В процентах по массе

Компонент	Массовая доля	Повторяемость r	Компонент	Массовая доля	Воспроизводимость R
Этанол	Для всех результатов, попадающих в область определения (93 % — 97 %)	0,21	Этанол	Для всех результатов, попадающих в область определения (93 % — 97 %)	0,53

Окончание таблицы 5

В процентах по массе

Компонент	Массовая доля	Повторяемость r	Компонент	Массовая доля	Воспроизводимость R
Метанол	0,01	0,00186	Метанол	0,01	0,01172
	0,05	0,00416		0,05	0,02621
	0,10	0,00588		0,10	0,03706
	0,25	0,00930		0,25	0,05860
	0,50	0,01315		0,50	0,08287
	0,60	0,01440		0,60	0,09078

14.1.3 Отклонение

Не обнаружено существенных отличий между соотношением содержаний этанола и метанола, найденных по настоящему методу, и ожидаемым соотношением содержаний этанола и метанола (основанном на концентрации этанола и метанола в приготовленных образцах) для образцов этанольного топлива, использованных для оценки прецизионности настоящего метода и проанализированных в межлабораторных испытаниях.

Приложение А
(справочное)

Сведения о соответствии национальных стандартов Российской Федерации ссылочным стандартам АСТМ

Таблица А.1

Обозначение ссылочного стандарта АСТМ	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
АСТМ Е 355	*
АСТМ Е 594	*
АСТМ Е 1064	*
АСТМ Д 1298	ГОСТ Р 51069—97 Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром
АСТМ Д 1364	*
АСТМ Д 4052	*
АСТМ Д 4057	ГОСТ Р 52659—2006 Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб
АСТМ Д 4307	*
АСТМ Д 4626	*
АСТМ Д 4806	*
* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного стандарта АСТМ. Перевод данного стандарта АСТМ находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.	

УДК 621.892:543:006.354 ОКС 75.160.20 Б19 ОКСТУ 0209

Ключевые слова: денатурированный, этанол, идентификация топлив, газовая хроматография

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

Сдано в набор 04.06.2009. Подписано в печать 16.07.2009. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,00. Тираж 138 экз. Зак. 422.

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