

---

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

## 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

## 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

**П р и м е ч а н и е** — 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.

**П р и м е ч а н и е** — В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ 17567.

## 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  $(100 \pm 5) ^\circ\text{C}$ .

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<sup>3</sup> по ГОСТ 29227.

4.6 Колбы мерные с одной или двумя отметками и пришлифованной пробкой вместимостью 10 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770.

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

Т а б л и ц а 1 — Характеристики аппаратуры<sup>1)</sup>

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

Т а б л и ц а 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<sup>3</sup> помещают от 3 до 5 см<sup>3</sup> *n*-гептана, под поверхность растворителя микрошприцем вводят ММА в количестве, указанном в таблице 2. Раствор тщательно перемешивают и доводят до метки *n*-гептаном, закрывают пробкой и снова перемешивают.

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

Растворы готовят в день проведения градуировки.

**Примечание** — При необходимости приготовления большего объема градуировочных растворов используют соответственно большие количества *n*-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 (*n*-гептана) от двух последних дозирования, а затем четыре пика ММА с циклом анализа примерно 7 мин от четырех дозирования 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 дозирования градуировочных растворов № 3, № 4 и № 5, № 6 в соответствии с 7.4.2.1—7.4.2.4.

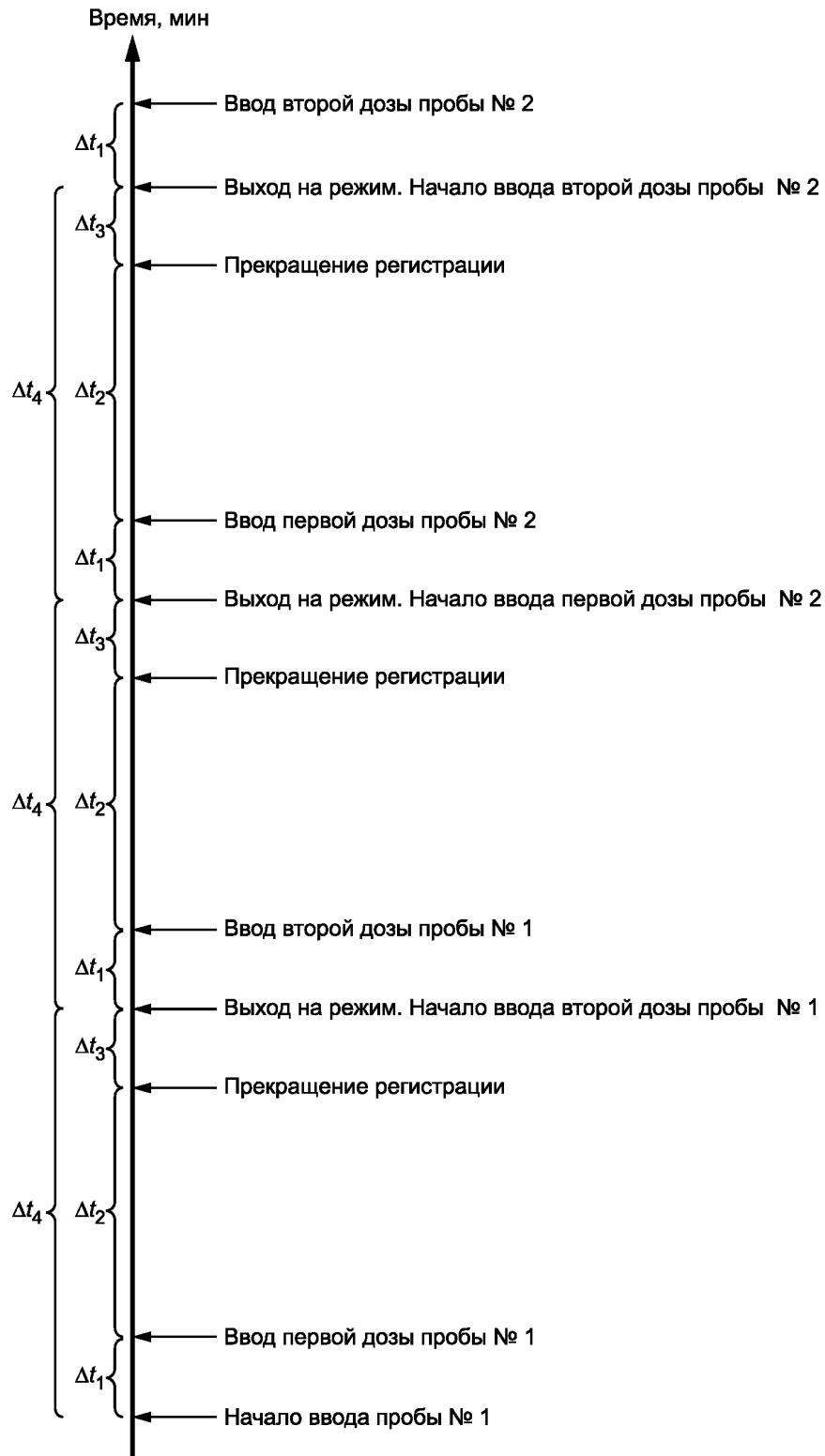
На рисунке 1 представлена схема проведения градуировки, описанной в 7.4.2.1—7.4.2.5 при автоматическом дозировании. При ручном дозировании интервалы  $\Delta t_1$  и  $\Delta t_3$  отсутствуют.

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<sup>2</sup>). 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.



$\Delta t_1$  — период дозирования;  $\Delta t_2$  — время анализа;  $\Delta t_3$  — время выхода на исходный режим;  $\Delta t_4$  — время циклов анализа (около 7 мин)

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



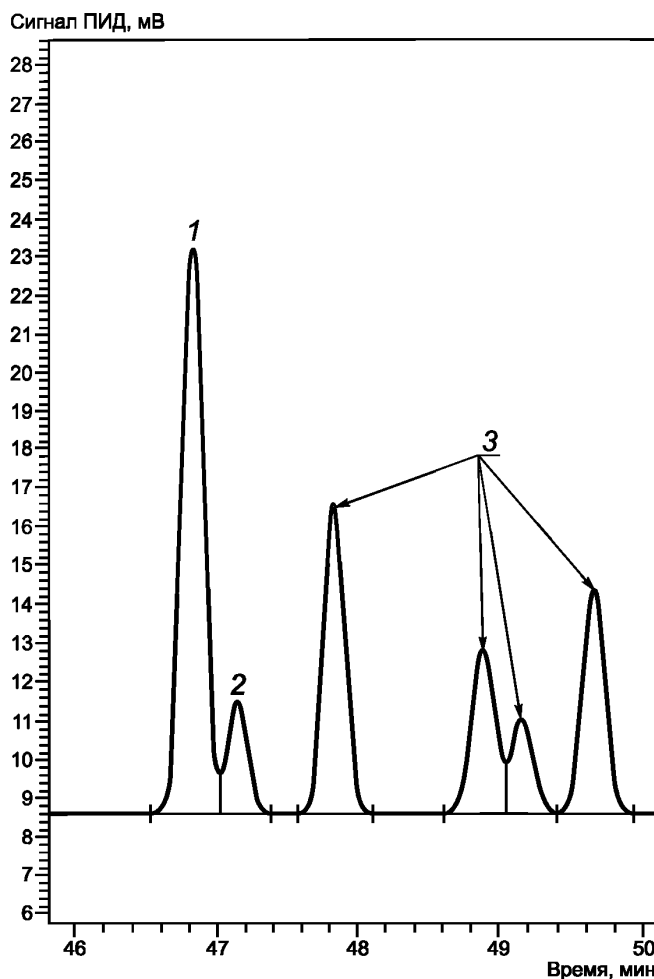
## 8 Проведение испытания

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 MMA  $S$ .

8.3 Типичный вид участка хроматограммы образца бензина, содержащего MMA, приведен на рисунке 2.



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

Рисунок 2 — Типичная хроматограмма образца бензина, содержащего MMA

Ближайшим компонентом, выходящим после MMA 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 MMA. Идентификацию MMA и 1,3-ДЭБ проводят по значениям времени удерживания.

Коэффициент разделения  $R$  пиков MMA и 1,3-ДЭБ вычисляют по следующей формуле

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

где  $t_{\text{ММА}}$  и  $t_{\text{ДЭБ}}$  — значения времени удерживания пиков ММА и ДЭБ на диаграммной ленте, мин или см;  
 $W_{\text{ДЭБ}}$  и  $W_{\text{ММА}}$  — 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<sup>2</sup>.

**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.

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  $\frac{1}{8}$ . 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.  
[www.gostinfo.ru](http://www.gostinfo.ru) [info@gostinfo.ru](mailto:info@gostinfo.ru)  
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.  
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.