
**Tekoči naftni proizvodi – Ugotavljanje prisotnosti in določevanje
markirnega indikatorja – evromarkerja v kurilnem olju EL (ekstra lahko) in
petroleju**

Liquid Petroleum Products – Determination of mark indicator content in Fuel Oil
Extra Light and petroleum

Deskriptorji: naftni proizvodi, preskusna metoda, kurilno olje EL (ekstra lahko), petrolej,
markirni indikator – evromarker

ICS 75.160.20

Referenčna oznaka
oSIST 1020:2011 (sl)

Nadaljevanje na straneh od 2 do 10

NACIONALNI UVOD

Slovenski standard SIST 1020 (sl), Tekoči naftni proizvodi – Ugotavljanje prisotnosti in določevanje markirnega indikatorja – evromarkerja v kurilnem olju EL (ekstra lahko) in petroleju, 2011, je izvorni standard in ima status slovenskega nacionalnega standarda.

Ta druga izdaja standarda SIST 1020:2011 razveljavlja in nadomešča izdajo SIST 1020:2002, Tekoči naftni proizvodi – Določanje prisotnosti in vsebnosti markirnega indikatorja v kurilnem olju EL (ekstra lahkem) in petroleju.

NACIONALNI PREDGOVOR

V Sloveniji se za zakonsko predpisano označevanje kurilnega olja EL (ekstra lahko) in petroleja za ogrevanje uporablja sredstvo za označevanje, ki vsebuje evromarker Solvent Yellow 124 z imenom IUPAC N-etil-N-[2-(1-izobutoksietoksi)etil]-4-(fenilazo) anilin. Sredstvo za označevanje kurilnega olja EL mora vsebovati tudi rdeče barvilo.

V tem standardu so navedene tri preskusne metode za ugotavljanje prisotnosti sredstva za označevanje v dizelskem gorivu, kurilnem olju EL in petroleju za ogrevanje. Od teh je metoda A kvalitativna, metodi B in C pa sta kvantitativni. Metoda C je referenčna in identična zakonsko predpisani referenčni metodi Unije za določevanje evromarkerja (Solvent Yellow 124) v plinskem olju in kerozinu.

Slovenski standard SIST 1020:2011 je pripravil tehnični odbor SIST/TC NAD Naftni derivati.

Odločitev za izdajo tega standarda je dne _____ sprejel SIST/TC NAD Naftni derivati.

PREDHODNA IZDAJA

- SIST 1020:2002

SPREMEMBE GLEDE NA PREDHODNO IZDAJO

V drugi izdaji standarda SIST 1020:2011 so glede na predhodno izdajo SIST 1020:2002 naslednje spremembe:

- izraz markirni indikator je nadomeščen z izrazom evromarker;
- vključena je metoda s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (HPLC) – C;
- izraz količina je v nekaterih primerih nadomeščen z izrazom koncentracija;
- v točki 8.3.2 predhodne izdaje je izraz merjenje vzorca nadomeščen z izrazom meritev.

OPOMBA

- Nacionalni uvod in nacionalni predgovor nista sestavni del standarda.

VSEBINA	Stran
1 Področje uporabe	4
2 Zveza s standardi	4
3 Kratek opis preskusnih metod	4
4 Vzorčenje	5
5 Vizualna metoda – A	5
6 Spektrofotometrijska metoda – B	5
7 Metoda s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (HPLC) – C	8

Tekoči naftni proizvodi – Ugotavljanje prisotnosti in določevanje markirnega indikatorja – evromarkerja v kurilnem olju EL (ekstra lahko) in petroleju

1 Področje uporabe

Standard SIST 1020 določa preskusne metode za ugotavljanje prisotnosti in določevanje evromarkerja Solvent Yellow 124 z imenom IUPAC N-etil-N-[2-(1-izobutoksietoksi)etil]-4-(fenilazo) anilin (številka CAS: 34432-92-3) v kurilnem olju EL, dizelskem gorivu in v njunih mešanicih ter v petroleju za ogrevanje v območju od 0,5 do 10,0 mg/l (metoda B) oziroma v območju 0,07 do 10 mg/L (metoda C).

Za ugotavljanje prisotnosti evromarkerja (kvalitativno) se uporablja vizualna metoda – A. Ta metoda je primerna tudi za kontrolo na terenu.

Za določevanje evromarkerja (kvantitativno) v kurilnem olju EL, dizelskem gorivu in mešanicih obeh goriv ter v petroleju za ogrevanje se uporabljata spektrofotometrijska metoda – B in metoda s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (HPLC) – C.

OPOZORILO: Pri preskušanju na podlagi tega standarda lahko naletimo na nevarne snovi, postopke in opremo. Morebitne nevarnosti in ustrezni varnostni ukrepi v standardu niso posebej navedeni. Uporabnik tega standarda je odgovoren, da pred preskušanjem zagotovi ustrezne varnostne ukrepe v skladu z varnostnimi predpisi in upošteva morebitne zakonodajne omejitve.

2 Zveza s standardi

Ta standard vključuje določila iz drugih standardov, ki so navedeni na ustreznih mestih v besedilu, v nadaljevanju pa so naštet. Uporablja se njihova najnovejša izdaja.

SIST EN ISO 648	Laboratorijska steklovina – Pipete z eno oznako volumna <i>Laboratory glassware – Single volume pipettes</i>
SIST EN ISO 835	Laboratorijska steklovina – Graduirane pipete <i>Laboratory glassware – Graduated pipettes</i>
SIST EN ISO 1042	Laboratorijska steklovina – Volumetrijske steklenice z eno oznako <i>Laboratory glassware – One-mark volumetric flasks</i>
SIST EN ISO 3696	Voda za analitsko laboratorijsko uporabo – Specifikacija in preskusne metode <i>Water for analytical laboratory use – Specification and test methods</i>
SIST EN ISO 3170	Naftne tekočine – Ročno vzorčenje <i>Petroleum liquids – Manual sampling</i>
SIST EN ISO 3171	Naftne tekočine – Avtomatično vzorčenje iz cevovodov <i>Petroleum liquids – Automatic pipeline sampling</i>
SIST EN ISO 4259	Naftni proizvodi – Določanje in uporaba stopenj natančnosti pri preskusnih metodah <i>Petroleum products – Determination and application of precision data in relation to methods of test</i>

3 Kratek opis preskusnih metod

3.1 Vizualna metoda – A

Ustrezna količina vzorca se odmeri v epruveto z vodno raztopino klorovodikove kisline, dobro pretrese in pusti, da se plasti ločita. Če je v vzorcu prisoten evromarker, se spodnja plast obarva rdeče.

3.2 Spektrofotometrijska metoda – B

Mešanica vzorca in klorovodikove kisline se stresa v liju ločniku in pusti, da se plasti ločita. Intenziteta obarvanja spodnje plasti se meri spektrofotometrijsko pri valovni dolžini 520 nm glede na referenčno raztopino klorovodikove kisline. Koncentracija evromarkerja v vzorcu se določi iz grafa ali enačbe umeritvene premice, pripravljene na podlagi meritev standardnih raztopin evromarkerja.

3.3 Metoda s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (HPLC) – C

Metoda se uporablja za določevanje evromarkerja v koncentracijskem območju od meje detekcije do 10 mg/L. Če je koncentracija analita višja od 10 mg/L, je treba vzorec redčiti z o-ksilenom. V plinskem olju in petroleju za ogrevanje sta meja detekcije 0,02 mg/L in meja določljivosti 0,07 mg/L.

Vzorec se s pomočjo brizge filtrira skozi filter z velikostjo por 0,45 µm v vialo. Analit se loči z normalno fazno tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti in kvantitativno določi z metodo eksternega standarda. Določevanje evromarkerja poteka z UV/VIS-detektorjem pri valovni dolžini 450 nm; dodatne informacije se lahko pridobijo z detektorjem z nizom diod pri 410 nm.

4 Vzorčenje

Vzorči se po postopku, opisanem v SIST EN ISO 3170 ali SIST EN ISO 3171.

5 Vizualna metoda – A

5.1 Reagenti in materiali

5.1.1 Klorovodikova kislina, HCl, 12,7 % (m/m)

5.2 Aparature in pribor

5.2.1 Epruvete, dolžina 160–180 mm, prostornina 16–18 ml, z brušenim zamaškom, NS 14/23

5.3 Postopek

S pipeto se v čisto epruveto odmeri 2 mL klorovodikove kisline (5.1.1), doda 10 mL vzorca ter zapre z brušenim zamaškom. Vsebina epruvete se dobro pretrese in pusti 1 do 2 minuti, da se plasti ločita. Če se spodnja plast v epruveti obarva rdeče, je v vzorcu prisoten evromarker; če pa se spodnja plast v epruveti ne obarva rdeče, evromarkerja ni v vzorcu.

5.4 Podajanje rezultatov

Rezultat se poda opisno; evromarker v vzorcu "je prisoten" ali "ni prisoten".

6 Spektrofotometrijska metoda – B

6.1 Reagenti in materiali

Uporabljajo se reagenti čistoče p.a. in voda za laboratorijsko uporabo, razred 3, po SIST EN ISO 3696.

6.1.1 Standardni evromarker: Solvent Yellow 124 z imenom IUPAC N-etil-N-[2-(1-izobutoksietoksi)etil]-4-(fenilazo) anilin (številka CAS: 34432-92-3), s certificirano čistoto

6.1.2 Klorovodikova kislina, HCl, 12,7 % (m/m)

6.1.3 Toluena, CH₃C₆H₅

6.1.4 N-heptan, C₇H₁₆

6.2 Aparature in pribor

Poleg običajnega laboratorijskega pribora se uporabljajo spodaj naštetе aparature in pribor.

6.2.1 Spektrofotometer, primeren za merjenje absorpcije v območju od 360 nm do 650 nm

6.2.2 Kivete za spektrofotometer, 1 cm

6.2.3 Lij ločnik, 100 ml

6.2.4 Pipete z enojno oznako, SIST EN ISO 648, razred A

6.2.5 Merilne pipete, graduirane na 0,05 ml, SIST EN ISO 835

6.2.6 Merilne bučke, 100 ml, SIST EN ISO 1042, razred A

6.2.7 Filtrirni papir, naguban

6.2.8 Stresalnik

6.2.9 Centrifuga, centrifugirke

6.3 Postopek

6.3.1 Referenčna raztopina

Kot referenčna raztopina se uporablja klorovodikova kislina (6.1.2).

6.3.2 Priprava umeritvene premice

6.3.2.1 Osnovna standardna raztopina evromarkerja

V 100-mililitrsko merilno bučko se natehta 250,0 mg standardnega evromarkerja (6.1.1) in doda toluen do oznake. Vsebina se dobro pretrese. 10,0 mL te raztopine se s pipeto odmeri v 250-mililitrsko merilno bučko in dopolni s toluenom do oznake. Vsebina se dobro pretrese. En (1) ml te osnovne standardne raztopine vsebuje 0,1 mg evromarkerja.

6.3.2.2 Priprava standardnih raztopin evromarkerja

Količine osnovne standardne raztopine evromarkerja (6.3.2.1), navedene v preglednici 1, se s pipeto odmerijo v 100-mililitrske merilne bučke.

Preglednica 1: Odmerki osnovne standardne raztopine evromarkerja

Osnovna standardna raztopina (ml)	Koncentracija evromarkerja (mg/l)
0,5	0,5
1,0	1,0
2,0	2,0
5,0	5,0
10,0	10,0

Raztopine v merilnih bučkah se dopolnijo z n-heptanom do oznake in pretresejo. V lij ločnik se odmeri 10 mL posamezne standardne raztopine, doda 10 mL klorovodikove kisline ter močno stresa 15 minut, ročno ali s stresalnikom. Ko se plasti ločita, se spodnja plast iz lija ločnika spusti v centrifugirko, to se vstavi v centrifugo in centrifugira (približno 3000 vrt/min) 5 minut. Iz centrifugirke se raztopina prenese v kiveto.

6.3.2.3 Merjenje standardnih raztopin evromarkerja

Ekstinkcija standardnih raztopin se meri s spektrofotometrom pri valovni dolžini 520 nm glede na referenčno raztopino (6.3.1).

6.3.2.4 Graf in enačba umeritvene premice

Graf umeritvene premice je podan kot ekstinkcija glede na količino evromarkerja v standardnih raztopinah, izraženo v mg/L.

Koeficienti umeritvene premice so določeni po enačbi (1):

$$E_{520} = k \cdot C_S + n \quad (1)$$

kjer so:

E_{520}	ekstinkcije standardnih raztopin evromarkerja pri 520 nm
k	naklon umeritvene premice
C_S	koncentracija evromarkerja v standardnih raztopinah, v mg/l
n	sečišče premice z ordinato

6.3.3 Določanje koncentracije evromarkerja v vzorcu

6.3.3.1 Priprava vzorca

V lij ločnik se odmeri 10 mL prefiltriranega vzorca in doda 10 mL klorovodikove kisline ter močno stresa 15 minut, ročno ali s stresalnikom. Ko se po končanem stresanju plasti ločita, se spodnja plast iz lija ločnika filtrira.

6.3.3.2 Meritev

Ekstinkcija raztopine vzorca se meri s spektrofotometrom pri valovni dolžini 520 nm glede na referenčno raztopino (6.3.1).

6.3.3.3 Izračun

Koncentracija evromarkerja v vzorcu se določi iz grafa ali po enačbi umeritvene premice (2):

$$C_V' = 1/k \cdot (E - n) \quad (2)$$

kjer so:

C_V'	koncentracija evromarkerja v vzorcu, v mg/l
E	ekstinkcija raztopine vzorca pri 520 nm
k	naklon umeritvene premice
n	sečišče premice z ordinato

Koncentracija evromarkerja v vzorcu, izražena v mg/kg, se izračuna po enačbi (3):

$$C_V = (C_V' \cdot 1000) / \rho_{15^\circ\text{C}} \quad (3)$$

kjer so:

C_V	koncentracija evromarkerja v vzorcu, v mg/kg
C_V'	koncentracija evromarkerja v vzorcu, v mg/l

$\rho_{15\text{ }^{\circ}\text{C}}$ gostota vzorca pri 15 °C, v kg/m³

6.4 Podajanje rezultatov

Koncentracija evromarkerja se poda kot srednja vrednost dveh meritev na 0,1 mg/L natančno ali na 0,1 mg/kg natančno, če je izražena v mg/kg.

6.5 Natančnost

6.5.1 Splošno

Natančnost, ki je določena s statistično raziskavo rezultatov medlaboratorijskega primerjalnega preskušanja v skladu s standardom SIST EN ISO 4259, je podana v točkah 6.5.2 in 6.5.3

6.5.2 Ponovljivost

Pri spektrofotometrijski metodi – B je lahko razlika med dvema rezultatoma preskusov, ki ju dobi isti izvajalec z isto opremo pri konstantnih pogojih preskušanja istega preskusnega materiala v daljši seriji preskusov z normalnim in pravilnim izvajanjem preskusne metode, le v enem od dvajsetih primerov večja od 0,5 mg/l.

6.5.3 Obnovljivost

Pri spektrofotometrijski metodi – B je lahko razlika med dvema posameznima in neodvisnima rezultatoma preskusov, ki ju dobita različna izvajalca v različnih laboratorijih pri preskušanju istega preskusnega materiala v daljši seriji preskusov z normalnim in pravilnim izvajanjem preskusne metode, le v enem od dvajsetih primerov večja od 1,1 mg/l.

6.6 Poročilo o preskusu

V poročilu o preskusu se za označevanje preskusne metode, npr. za določanje koncentracije evromarkerja v kurilnem olju EL (ekstra lahkem) ali petroleju za ogrevanje po spektrofotometrijski metodi – B, uporablja oznaka:

Preskusna metoda SIST 1020 – B

7 Metoda s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (HPLC) – C

Uporabljajo se reagenti čistoče p.a.

7.1 Reagenti in materiali

7.1.1 Standardni evromarker: Solvent Yellow 124 (SY124) z imenom IUPAC N-etil-N-[2-(1-izobutoksietoksi)etil]-4-(fenilazo) anilin (številka CAS: 34432-92-3), s certificirano čistoto

7.1.2 Etil acetat, C₄H₈O₂

7.1.3 o-ksilen, C₆H₄(CH₃)₂

7.1.4 Toluen, CH₃C₆H₅, za tekočinsko kromatografijo

7.1.5 Mobilna faza: zmešata se etil acetat (7.1.2) in toluen (7.1.4) v volumskem razmerju 2:98 (20 mL etil acetata in 980 mL toluena)

7.2 Aparature in pribor

7.2.1 Merilne bučke, 500 mL in 100 mL, SIST EN ISO 1042, razred A

7.2.2 Pipete, 1, 5, 10 mL