ГОСТ Р 50004—92
(ИСО 5916—82)

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

# МЕТИЛ ХЛОРИСТЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Издание официальное

БЗ 7—92/767

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 661.723:543.544:543.869:006.354 Группа Л29

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

# МЕТИЛ ХЛОРИСТЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ

**Определение примесей. Газохроматографические методы**

Methyl chloride for industrial use. Determination of impurities. Gas chromatographic methods

**ГОСТ Р 50004—92**

**(ИСО 5916—82)**

ОКСТУ 2409

Дата введения 01.07.93

## 0. ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ

Метил хлористый воспламеняется и образует с воздухом взрывчатые смеси. Он энергично вступает в реакцию с алюминием, образуя алюмоорганические соединения. Его пары токсичны и обладают наркотическим действием, следует избегать их вдыхания. Быстрое испарение жидкости сопровождается сильным понижением температуры, вызывая тем самым глубокие ожоги при попадании жидкости на кожу. С продуктом рекомендуется работать в хорошо проветриваемом помещении, далеко от открытого пламени, используя закрытые очки и маску. При пожаре используют двуокись углерода, химические порошки, пену или выпускаемые промышленностью средства пожаротушения на основе галогенпроизводных углеводородов. Ни в коем случае нельзя использовать воду.

## 1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает газохроматографические методы определения примесей в хлористом метиле.

Методы применяются для определения примесей в концентрациях, равных или превышающих значения, указанные в табл. 1.

Издание официальное

© Издательство стандартов, 1992

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта России

Таблица 1

| Примесь | Минимальная концентрация, мг/кг |
|---|---|
| Винил хлористый | 5 |
| Метанол | 5 |
| Дихлорметан | 5 |
| Ацетон | 5 |
| Этил хлористый | 2 |
| Эфир диметиловый | 1 |

## 2. ССЫЛКА

ГОСТ 29193 «Углеводороды галоидзамещенные (сжиженные газы). Отбор проб».

## 3. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Анализ испаренной пробы проводят методом газовой хроматографии и содержание примесей находят с использованием градуировочных коэффициентов, полученных при анализе градуировочных смесей на основе хлористого метила, содержащих известные количества определяемых примесей.

Примечание. Газохроматографическое определение следующих групп примесей: а) ацетона, дихлорметана и метанола; б) диметилового эфира, в) хлористого этила и хлористого винила проводят в различных условиях (разд. 5).

## 4. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

Для анализа, если не оговорено, используют реактивы требуемой аналитической чистоты.

4.1. Газ-носитель и вспомогательные газы

4.1.1. Азот, содержание основного вещества не менее 99,9% (по объему).

4.1.2. Водород, содержание основного вещества не менее 99,5% (по объему).

Предупреждение. Легко воспламеняется. Взрывоопасен в смеси с воздухом в диапазоне концентраций приблизительно от 4 до 75% (по объему).

4.1.3. Воздух, очищенный от органических примесей пропусканием через колонку длиной 250 мм и диаметром 25 мм, заполненную молекулярным ситом типа 5 А с размером частиц приблизительно 50 нм.

4.2. Реактивы для приготовления градуировочных смесей

Предупреждение. Реактивы, используемые для градуирования обладают следующими свойствами:

а) при комнатной температуре и атмосферном давлении газообразны или легко летучи;

б) легко или крайне легко воспламеняются (за исключением дихлорметана);

в) опасны в различной степени при вдыхании (пары) или контакте с кожей (жидкости).

Винил хлористый является канцерогеном.

Следует избегать вдыхания паров и не допускать контакта жидкостей с кожей.

4.2.1. Метил хлористый максимально возможной чистоты, с массовой долей основного вещества не менее 99,5%.

4.2.2. Другие реактивы

Винил хлористый, метанол, дихлорметан, ацетон, этил хлористый и эфир диметиловый с массовой долей основного вещества не менее 99,0%.

4.3. Материалы для приготовления колонок

4.3.1. *Твердые носители*

4.3.1.1. Целит I с частицами размером от 212 до 220 мкм.

4.3.1.2. Целит I с частицами размером от 125 до 150 мкм.

4.3.1.3. Парапак Q с частицами размером от 150 до 180 мкм.

4.3.1.4. Хромосорб W, AW с частицами размером от 150 до 180 мкм.

4.3.1.5. Бентон 34.

4.3.2. *Неподвижные фазы*

4.3.2.1. Алкатерг С.

4.3.2.2. Три-*n*-толилфосфат.

4.3.2.3. Полиэтиленгликоль 400.

4.3.2.4. Полиэтиленгликоль 1540 или 1500.

## 5. АППАРАТУРА

5.1. Газовые хроматографы

5.1.1. Следует применять газовые хроматографы, работающие в изотермическом режиме и снабженные пламенно-ионизационными детекторами. Для определения содержания каждой из трех групп примесей, перечисленных в табл. 2, требуется отдельный хроматограф. Для первых двух групп примесей, все члены которых разделяются при одинаковой температуре колонок, можно использовать двухколоночный хроматограф с поочередным вводом пробы. Температуры колонок представлены в табл. 2.

5.1.2. Для предотвращения конденсации паров воды в детекторе (п. 5.4) необходимо поддерживать в нем температуру выше 100°С (например 150°С).

Таблица 2

**Условия, необходимые для определения примесей**

| Определяемая примесь | Тип колонки | Температура колонки, °С |
|---|---|---|
| Ацетон | А | 70 |
| Дихлорметан | А | 70 |
| Метанол | А | 70 |
| Эфир диметиловый | $B_1$ или $B_2$ | 70 |
| Этил хлористый | С | 100 |
| Винил хлористый | С | 100 |

5.1.3. Расход газов зависит от типа колонок (табл. 3).

Таблица 3

**Расход газа**

| Тип колонки | Расход газа, см³/мин | | |
|---|---|---|---|
| | Газ-носитель | Вспомогательные газы | |
| | Азот | Водород | Воздух |
| А | 72 | 80 | 700 |
| $B_1$ или $B_2$ | 40 | 45 | 700 |
| С | 30 | 40 | 700 |

Давление на выходе из колонки равно атмосферному давлению.

5.2. Система дозирования

5.2.1. Краны—дозаторы газовых проб монтируются внутри термостата колонок, объем пробы 0,5 см³ (колонки А, $B_1$ и $B_2$) и 1,0 см³ (колонка С).

В испарителях проб необходимо поддерживать температуру на 10°С выше, чем в соответствующей колонке.

5.2.2. Шприцы вместимостью 5 и 50 мм³ (для жидкостей) и 1 и 25 см³ (для газов).

5.3. Колонки

5.3.1. *Конструкция*

Конструкция колонок и их предварительная обработка указаны в табл. 4.

Колонки должны быть свернуты спиралью. Диаметр спирали зависит от размеров термостата, но он должен в 10 раз превышать наружный диаметр колонки.

5.3.2. *Заполнение колонок*

5.3.2.1. Состав насадки колонок приведен в табл. 5.

Таблица 4

**Конструкция колонок и их предварительная обработка**

| Тип колонки | Материал колонки | Предварительная обработка колонки | Длина колонки, м | Диаметр, мм | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | внутренний | наружный |
| A | Медь[1], нержавеющая сталь, стекло или другой подходящий материал | Промыть ацетоном и гексаном, высушить, промыть горячей водой, ополоснуть ацетоном, высушить | 1,5 | 4 | 6 |
| $B_1$ | | | 4,9 | 4 | 6 |
| $B_2$ | | | 4,0 | 2,2 | 3,2 |
| C | | | 1,8 | 4 | 6 |

[1] Не рекомендуется использовать медные колонки, если предполагается наличие щелочных соединений в анализируемой пробе.

Таблица 5

**Состав насадки**

| Материал | Масса материала насадки колонки г, типа | | | |
|---|---|---|---|---|
| | A | $B_1$ | $B_2$ | C |
| Целит I (п. 4.3.1.1) | — | 75 | — | — |
| Целит I (п. 4.3.1.2) | 70 | — | — | — |
| Порапак Q (п. 4.3.1.3) | — | — | — | 95 |
| Хромосорб W, AW (п. 4.3.1.4) | — | — | 100 | — |
| Бентон 34 (п. 4.3.1.5) | — | — | 20 | — |
| Алкатерг С (п. 4.3.2.1) | — | — | 3 | — |
| Три-*п*-толилфосфат (п. 4.3.2.2) | — | 25 | — | — |
| Полиэтиленгликоль 400 (п. 4.3.2.3) | 30 | — | — | — |
| Полиэтиленгликоль 1500 или 1540 (п. 4.3.2.4) | — | — | — | 5 |

5.3.2.2. *Приготовление насадки*

Приготовляют растворы неподвижных фаз в соответствующем растворителе (п. 4.2.2) и добавляют каждый раствор к соответствующему твердому носителю, смоченному большим количеством растворителя. Полученную смесь нагревают, периодически перемешивая, до полного удаления растворителя и образования сухого и сыпучего порошка.

5.3.2.3. *Способ заполнения колонки*

Колонку заполняют таким образом, чтобы получился плотный однородный слой насадки.

5.4. Пламенно-ионизационный детектор подсоединяется к каждой колонке. Расходы газа-носителя приведены в табл. 3.

Шкалу усилителя регистрирующего потенциометра настраивают таким образом, чтобы сигнал каждого компонента градуировочной смеси составлял не менее 30% от всей шкалы (п. 7.2.1).

5.5. Регистрирующий потенциометр (необязательный) со следующими характеристиками:

а) диапазон — от 0 до 1 мВ при отклонении на полную шкалу;

б) ширина диаграммной ленты — не менее 200 мм;

в) инерционность — не более 1 с при отклонении на полную шкалу;

г) линейность — лучше 0,5, полная шкала;

д) зона нечувствительности — не более 0,2% при отклонении на полную шкалу;

е) скорость движения диаграммной ленты варьируется.

Примечание. Вместо регистрирующего потенциометра можно использовать соответствующую систему электронной обработки данных.

5.6. Две колбы круглодонные, узкогорлые вместимостью 1,5 дм$^3$, содержащие несколько стеклянных шариков, с эластичными пробками для приготовления градуировочных смесей. Объем колбы калибруют водой с точностью до 1 см$^3$. Перед употреблением колбы тщательно высушивают.

## 6. ОТБОР ПРОБ

Лабораторный образец, отделенный от жидкой фазы, помещают в цилиндр из нержавеющей стали способом, описанным в ГОСТ 29193.

## 7. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

7.1. Наладка хроматографа

Наладку хроматографа проводят по разд. 5.

7.2. Градуирование

7.2.1. *Приготовление градуировочных смесей*

Примечание. Рекомендуется применять градуировочные смеси, выпускаемые промышленностью.

7.2.1.1. *Градуировочная смесь 1*

Стеклянную колбу (п. 5.6) закрывают пробкой, проколотой двумя инъекционными иглами, одну из которых используют для ввода, другую для вывода парообразного хлористого метила (п. 4.2.1), которым заполняют колбу, полностью вытесняя из нее воздух. Шприцем (п. 5.2.2) из колбы отбирают 50 см$^3$ паров хлористого метила и добавляют в нее соответствующие объемы градуировочных веществ (п. 4.2.2), указанные в табл. 6. Колбу энергично встряхивают, а затем дают содержимому прийти в состояние равновесия.

Таблица 6

**Приготовление градуировочных смесей**

| Градуировочные вещества | Градуировочная смесь 1 | | Увеличение концентрации компонента, мг/кг | |
|---|---|---|---|---|
| | Добавляемый объем | | | |
| | Газ, $см^3$ | Жидкость, $мм^3$ | Градуировочная смесь 1 | Градуировочная смесь 2 |
| Винил хлористый | 25,0 | — | 20600 | 206 |
| Метанол | — | 50 | 12500 | 125 |
| Дихлорметан | — | 25 | 10600 | 106 |
| Ацетон | — | 25 | 6340 | 63 |
| Этил хлористый | 10,0 | — | 8500 | 85 |
| Эфир диметиловый | 10,0 | — | 6075 | 61 |

7.2.1.2. *Градуировочная смесь 2*

Колбу 2 (п. 5.6) заполняют парами хлористого метила (п. 4.2.1) способом, описанным в п. 7.2.1.1. 0,5 $см^3$ этих паров вводят в колонки А, $B_1$ или $B_2$ и 1,0 $см^3$ в колонку С и хроматографируют в соответствии с п. 7.3. Идентификацию примесей осуществляют сравнением полученной хроматограммы с хроматограммами индивидуальных образцов и измеряют высоты пиков примесей над нулевой линией с точностью до $\pm 1\%$ от полной шкалы потенциометра.

Шприцем (п. 5.2.2) отбирают из колбы 15 $см^3$ паров хлористого метила и вносят в нее 15 $см^3$ градуировочной смеси 1 (п. 7.2.1.1). Колбу энергично встряхивают, а затем дают содержимому прийти в состояние равновесия.

7.2.2. *Определение градуировочных коэффициентов*

Градуировочную смесь 2 объемом 0,5 $см^3$ вводят в колонки А, $B_1$ или $B_2$ и объемом 1,0 $см^3$ в колонку С, настроив шкалу усилителя потенциометра таким образом, чтобы сигнал каждого компонента градуировочной смеси на хроматограмме составлял от 30 до 90 % шкалы.

Высоту пика, соответствующую известному количеству каждого вещества, внесенного в градуировочную смесь, определяют по разнице между высотами соответствующих пиков на хроматограммах градуировочной смеси 2 (п. 7.2.1.2) и исходного хлористого метила (п. 4.2.1) с введением при необходимости поправок на концентрацию каждого реактива для приготовления градуировочной смеси.

Для каждого компонента рассчитывают градуировочный коэффициент с учетом концентраций, в миллиграммах на килограмм, с точностью 1 % от шкалы потенциометра.

Примечание. Градуировочные коэффициенты можно рассчитывать как по высотам, так и по площадям пиков.

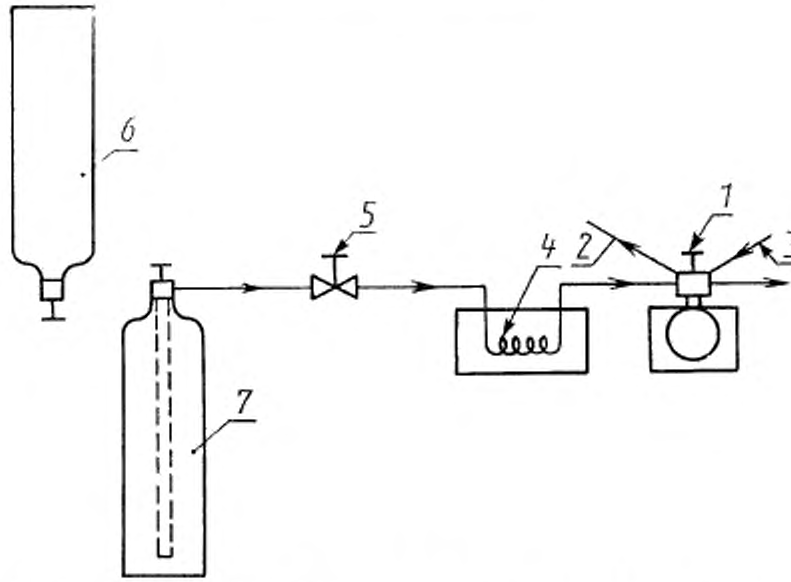
7.2.3. *Частота градуирования*

Градуирование проводят не реже одного раза в неделю.

7.3. Методика определения

Схему испарения собирают в соответствии с черт. 1. При пропускании через вентиль тонкой регулировки сжиженный газ испаряется: для достижения полного испарения его пропускают через медный змеевик, нагретый до 45°С и присоединенный к клапану для отбора пробы (черт. 1).

**Испарительная система**




*1*—клапан для отбора проб; *2*—сброс газа-носителя; *3*—газ-носитель; *4*—медный змеевик (трубка длиной 20—25 см, внешний диаметр 3,5 мм, внутренний диаметр 2 мм; трубка свернута в спираль диаметром 2 см); *5*—вентиль тонкой регулировки; *6*—пробоотборный цилиндр без погружной трубки; 7—пробоотборный цилиндр с погружной трубкой

Черт. 1

Если пробоотборный цилиндр не имеет погружной трубки, необходимо перевернуть его, чтобы жидкость могла достичь вентиля тонкой регулировки. Если пробоотборный цилиндр снабжен погружной трубкой, то во избежание преждевременного испарения температура вентиля тонкой регулировки должна быть ниже температуры в пробоотборном цилиндре. Это достигается пропусканием через вентиль под напором жидкой фазы перед присоединением пробоотборного цилиндра к обогреваемому змеевику.

Открывают вентиль и вводят анализируемый продукт в колонку С. Хроматограмму регистрируют на той же шкале усилителя потенциометра, что и при градуировании.

Повторяют описанные операции, используя поочередно колонки А и $B_1$ (или $B_2$).

Если применяется двухколоночный хроматограф, вначале выполняют операции с колонкой А и через 7 мин подключают пламенно-ионизационный детектор (п. 5.4) колонки $B_1$ (или $B_2$) к потенциометру и повторно вводят пробу.

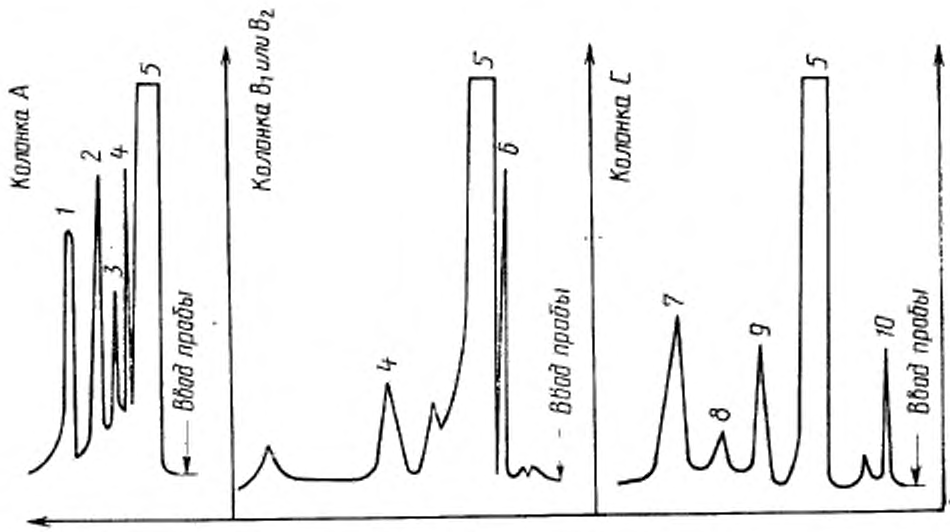
Примечание. Продолжительность определения на колонках А, $B_1$ (или $B_2$) и С составляет соответственно 6, 5 и 15 мин.

## 8. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Измеряют высоту пика (или площадь пика, если пик может быть измерен) каждой примеси и умножают на соответствующий градуировочный коэффициент, выраженный в миллиграммах на килограмм. В случае отличия концентрации примеси в продукте от концентрации примеси в градуировочной смеси более чем на 20%, градуирование повторяют, используя градуировочные смеси с содержанием примесей, близким к анализируемым в продукте.

Примечание. На черт. 2 представлены типовые хроматограммы, полученные при определении содержания примесей в газообразной фазе образца хлористого метила при варьируемых скоростях диаграммной ленты.

**Типовые хроматограммы определения органических примесей в хлористом метиле с использованием колонок А, $B_1$, $B_2$, С**




*1*—метанол; *2*—ацетон; *3*—дихлорметан; *4*—винилиден хлористый; *5*—метил хлористый; *6*—эфир диметиловый; *7*—этил хлористый; *8*—метил бромистый; *9*—винил хлористый; *10*—метан

Черт. 2

## 9. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ОТЧЕТ

Экспериментальный отчет должен содержать следующую информацию:

а) идентификацию образца;

б) ссылку на применяемый метод;

в) полученные результаты и методы их обработки;

г) особенности, отмеченные в ходе определения;

д) описание любой операции, не включенной в настоящий стандарт или в другие стандарты, на которые дается ссылка, рассматриваемая как необязательная.

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН ТК 89 «Хлорсодержащие и органические продукты, щелочи»**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 15.07.92 № 694**

   **Настоящий стандарт подготовлен методом прямого применения международного стандарта ИСО 5916—82 «Метил хлористый технический. Определение примесей. Методы газовой хроматографии» и полностью ему соответствует**

3. **Срок первой проверки — 1998 г.**
   **Периодичность проверок — 5 лет**

4. **ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

| Обозначение документа, на который дана ссылка | Номер раздела |
|---|---|
| ГОСТ 29193—91 | 2; 6 |

Редактор *Т. П. Шашина*
Технический редактор *О. Н. Никитина*
Корректор *Н. Л. Шнайдер*

Сдано в наб. 24.08.92 Подп. в печ. 14.10.92 Усл. п. л. 0,75. Усл. кр.-отт. 0,75. Уч.-изд. л. 0,70. Тир. 99 экз.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123557, Москва, ГСП, Новопресненский пер., 3
Тип. «Московский печатник». Москва, Лялин пер., 6. Зак. 1418

gost.e-ecolog.ru