ГОСТ 28812—90

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ПРОДУКТЫ ПИРИДИНОВЫЕ КОКСОХИМИЧЕСКИЕ

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА

Издание официальное

БЗ 6—2004

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 662.749:543.544:006.354 Группа Л39

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ПРОДУКТЫ ПИРИДИНОВЫЕ КОКСОХИМИЧЕСКИЕ

Газохроматографический метод определения компонентного состава

ГОСТ 28812—90

Coke chemical pyridine-base products.
Gas chromatographic method for determination of component composition

МКС 75.160.10
ОКСТУ 2409

Дата введения 01.01.92

Настоящий стандарт распространяется на коксохимические пиридиновые продукты, получаемые из легких пиридиновых оснований, и устанавливает газохроматографический метод определения состава чистых продуктов: 2-пиколина (альфа-пиколина, 2-метилпиридина), 3-пиколина (бета-пиколина, 3-метилпиридина), 4-пиколина (гамма-пиколина, 4-метилпиридина), пиридина очищенного и технических пиридина-растворителя и бета-пиколиновой фракции.

Метод заключается в газохроматографическом разделении пиридиновых продуктов на насадочной колонке с последующим детектированием и регистрацией разделенных пиков-компонентов. Массовые доли компонентов пиридиновых продуктов рассчитывают методом внутреннего эталона или методом внутренней нормализации.

Метод позволяет определять массовую долю компонентов пиридиновых продуктов от 0,1 % до 100 %.

1. ОТБОР ПРОБ

1.1. Пробы для анализа 2-пиколина, 3-пиколина, 4-пиколина отбирают по ГОСТ 3885. Масса пробы — не менее 0,05 кг.

1.2. Пробы очищенного пиридина, пиридина-растворителя и бета-пиколиновой фракции отбирают по ГОСТ 5445. Масса пробы — не менее 1 кг.

2. АППАРАТУРА, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ

Хроматограф газовый с детектором ионизации в пламени или детектором по теплопроводности.

Колонка хроматографическая стеклянная или из нержавеющей стали длиной 3 м, внутренним диаметром 3 мм.

Микрошприцы вместимостью 1 мм^3, 10 мм^3.

Колба Кн-2—25—14/23 по ГОСТ 25336.

Пипетки 4—2—1 и 4—2—10 по ГОСТ 29227.

Лупа измерительная общего назначения по ГОСТ 25706 с ценой деления 0,1 мм.

Линейка измерительная металлическая по ГОСТ 427 1-го класса.

Весы лабораторные общего назначения типа ВЛР-200.

Секундомер.

Насадка хроматографическая — инертон AW (0,20—0,25 мм), обработанный последовательно 0,2 % КОН, 1 % апиезона марки α и 3 % ПТЭГС$_2$—21 (политриэтиленгликольсебацинат-21) от массы инертона*.

* Готовая насадка поставляется по договору химико-фармацевтическим комбинатом «Акрихин».

Издание официальное Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1991
© ИПК Издательство стандартов, 2005

Технический водород марки А по ГОСТ 3022.

Воздух сжатый для питания приборов.

Газ-носитель — гелий высокой чистоты или азот особой чистоты по ГОСТ 9293.

Допускается применение других средств измерений с метрологическими характеристиками и оборудования с техническими характеристиками не хуже, а также реактивов по качеству не ниже вышеуказанных.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Хроматографическую колонку промывают, сушат и заполняют насадкой в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

3.2. Колонку кондиционируют в течение 14—16 ч при скорости газа-носителя 60 $см^3$/мин, постепенно повышая температуру от комнатной до 125 °С. После длительного перерыва в работе перед началом анализа проводят повторное кондиционирование.

3.3. Монтаж, наладку и вывод хроматографа на рабочий режим проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Анализируемую пробу вводят через испаритель в хроматограф микрошприцем, предварительно промытым несколько раз этой пробой.

4.2. Состав чистых продуктов — 2-пиколина, 3-пиколина, 4-пиколина, очищенного пиридина — определяют с использованием детектора ионизации в пламени. Для расчета применяют метод внутреннего эталона.

В качестве внутреннего эталона используется *н*-нонан.

Массовая доля внутреннего эталона в пробе должна быть около 0,5 %, общая масса смеси — не менее 1 г.

4.3. Для анализа технических продуктов — бета-пиколиновой фракции и пиридина-растворителя — допускается использование детектора по теплопроводности — катарометра (ток катарометра — 150 мА).

При полном анализе технических продуктов, когда определяют все компоненты, для расчетов возможно применение метода внутренней нормализации, позволяющего исключить предварительную подготовку пробы.

При использовании метода внутреннего эталона для технических продуктов массовая доля *н*-нонана в пробе должна быть около 1,0 %, общая масса смеси — не менее 1 г.

4.4. Хроматограммы снимают при следующих рабочих условиях:

Объем пробы	0,6 мкл
Температура термостата	105 °С
Температура испарителя	200 °С
Плотность набивки колонки	0,55 г/$см^3$
Скорость движения диаграммной ленты	720 мм/ч
Расход газа-носителя	60 $см^3$/мин
Расход водорода	60 $см^3$/мин
Расход воздуха	500 $см^3$/мин
Продолжительность анализа	10 мин

4.5. Допускается изменять условия проведения анализа при соблюдении следующих требований:

при массовой доле *н*-нонана в анализируемой пробе около 0,1 % высота пика *н*-нонана должна быть не менее 30 мм, уровень шума — не более 3 мм;

коэффициент газохроматографического разделения для наиболее трудноразделяемой пары компонентов 3-пиколин — 4-пиколин должен быть не менее 0,95 (определение в соответствии с приложением 1);

коэффициент асимметрии наиболее асимметричного пика 4-пиколина должен быть не менее 0,3 (определение в соответствии с приложением 2).

4.6. Относительный градуировочный коэффициент пиридина по отношению к *н*-нонану определяют в соответствии с приложением 3.

Относительные градуировочные коэффициенты остальных компонентов анализируемых пиридиновых продуктов не отличаются от указанного и могут не определяться.

4.7. Относительное время удерживания компонентов пиридиновых продуктов определяется по ГОСТ 17567.

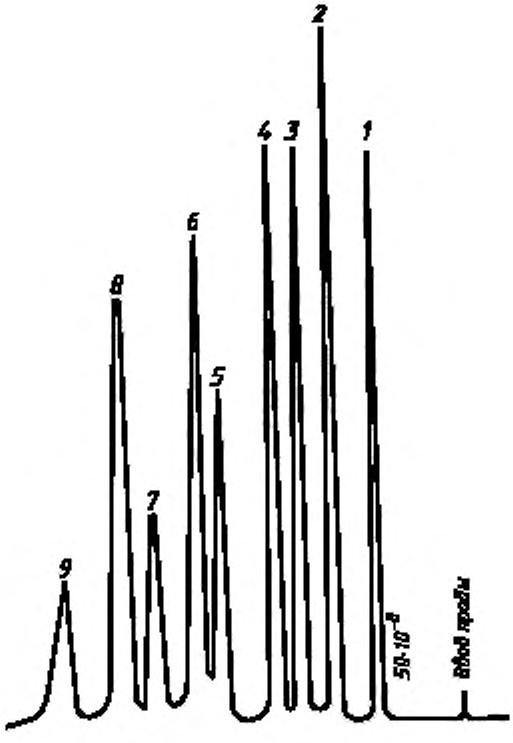
Относительное время удерживания компонентов синтетической смеси пиридиновых продуктов по отношению к *н*-нонану приведено в табл. 1.

Таблица 1

Наименование компонента	Относительное время удерживания
н-Нонан	1,00
Пиридин	1,53
2-Пиколин	1,93
2,6-Лутидин	2,32
3-Пиколин	3,00
4-Пиколин	3,29
2,5-Лутидин	2,95
2,4-Лутидин	4,37
2,4,6-Коллидин	5,21

4.8. Типовые хроматограммы синтетической смеси пиридиновых продуктов, 2-пиколина, 3-пиколина, 4-пиколина, бета-пиколиновой фракции, очищенного пиридина и пиридина-растворителя — приведены на черт. 1—7.

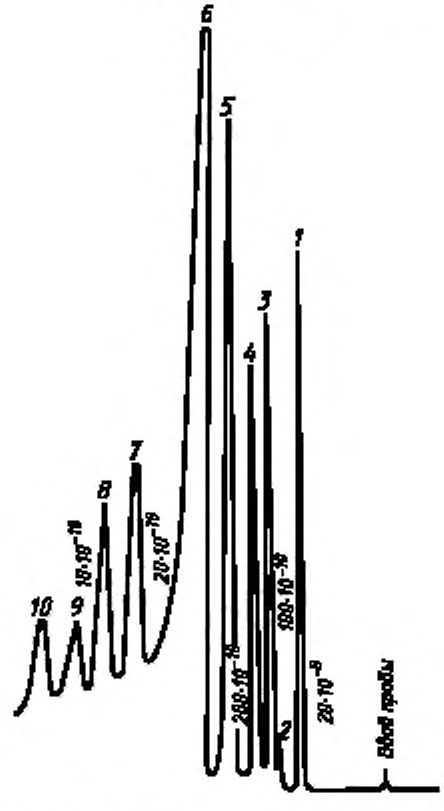
Типовая хроматограмма синтетической смеси пиридиновых продуктов



1 — *н*-нонан; *2* — пиридин; *3* — 2-пиколин; *4* — 2,6-лутидин; *5* — 3-пиколин; *6* — 4-пиколин; *7* — 2,5-лутидин; *8* — 2,4-лутидин; *9* — 2,4,6-коллидин

Черт. 1

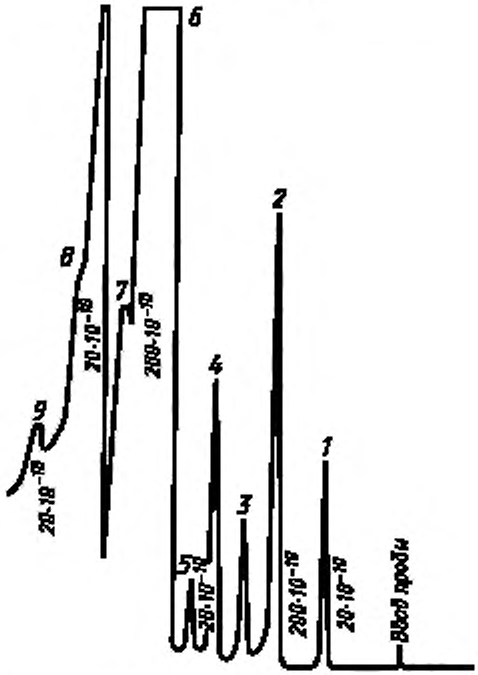
Типовая хроматограмма чистого 2-пиколина (альфа-пиколина)



1 — *н*-нонан; *2, 3* — неидентифицированные компоненты; *4* — пиридин; *5* — неидентифицированные компоненты; *6* — 2-пиколин; *7*—3-пиколин; *8* — 4-пиколин; *9* — 2,5-лутидин; *10* — 2,4-лутидин

Черт. 2

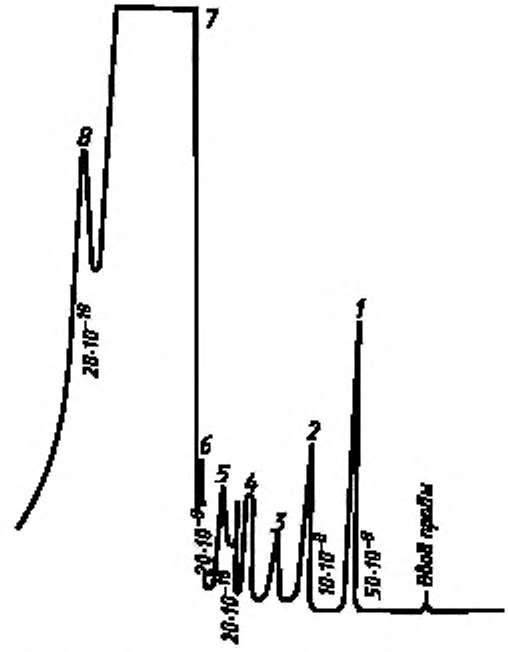
Типовая хроматограмма чистого 3-пиколина (бета-пиколина)



1 — н-нонан; *2* — пиридин; *3* — 2-пиколин; *4* — 2,6-лутидин; *5* — 2-этилпиридин; *6* — 3-пиколин; *7* — 4-пиколин; *8* — 2,5-лутидин; *9* — 2,4-лутидин

Черт. 3

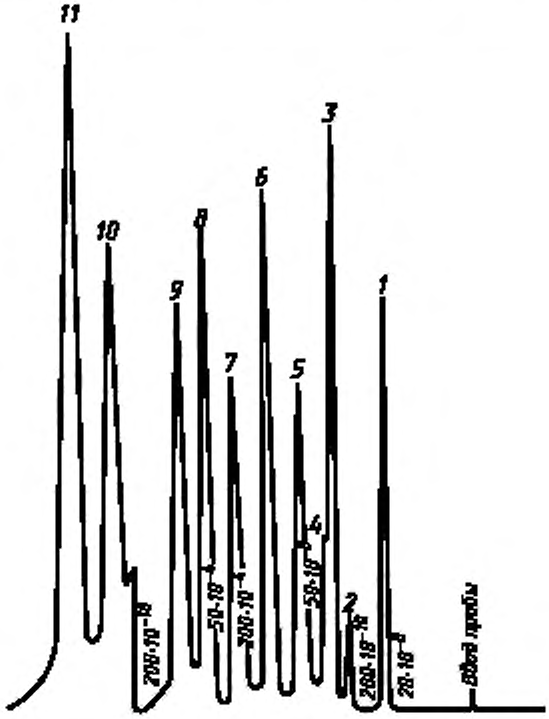
Типовая хроматограмма чистого 4-пиколина (гамма-пиколина)



1 — н-нонан; *2* — пиридин; *3* — 2-пиколин; *4* — 2,6-лутидин; *5* — 2-этилпиридин; *6* — 3-пиколин, *7* — 4-пиколин; *8* — 2,4-лутидин

Черт. 4

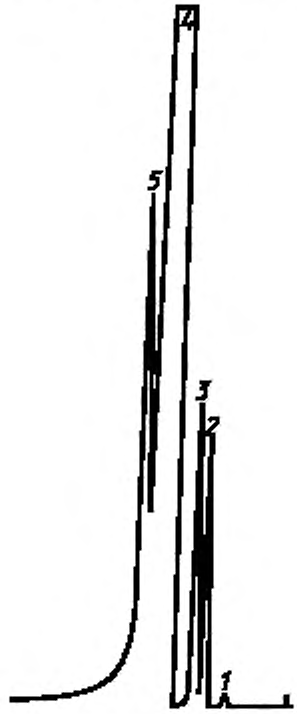
Типовая хроматограмма бета-пиколиновой фракции



1 — *н*-нонан; *2* — неидентифицированный компонент; *3* — пиридин; *4* — неидентифицированный компонент; *5* — 2-пиколин; *6* — 2,6-лутидин; *7* — 2-этилпиридин; *8* — 3-пиколин; *9* — 4-пиколин; *10* — 2,5-лутидин; *11* — 2,4-лутидин

Черт. 5

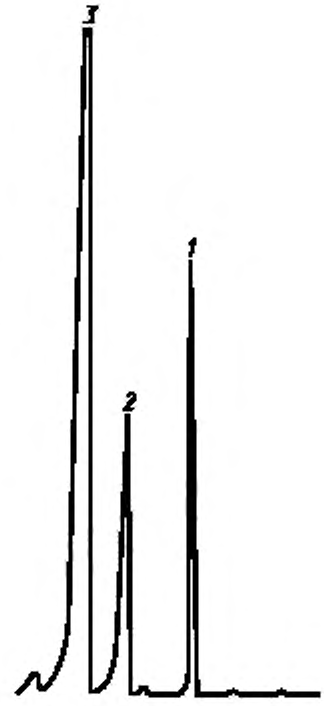
Типовая хроматограмма очищенного пиридина



1 — неидентифицированный компонент; *2* — неидентифицированный компонент; *3* — *н*-нонан; *4* — пиридин; *5* — 2-пиколин

Черт. 6

Типовая хроматограмма пиридина-растворителя



1 — *н*-нонан; *2* — пиридин; *3* — 2-пиколин

Черт. 7

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Определение состава чистых пиридиновых продуктов — 2-пиколина, 3-пиколина, 4-пиколина, очищенного пиридина.

5.1.1. Для определения состава чистых пиридиновых продуктов по полученным хроматограммам находят площади пиков всех примесей.

Площадь пика каждой примеси продукта (S_i) в квадратных миллиметрах вычисляют по формуле

$$S_i = h \cdot b \cdot M, \tag{1}$$

где h — высота пика, мм;

b — ширина пика, измеренная на середине его высоты, мм;

M — коэффициент деления выходного сигнала пика.

Для определения площадей пиков допускается использование электронных интеграторов, а также любой другой вычислительной техники.

5.1.2. Массовую долю каждой примеси (X_i) в процентах вычисляют по формуле

$$X_i = \frac{m_н \cdot S_i \cdot K_i \cdot 100}{m_a \cdot S_н}, \tag{2}$$

где K_i — относительный градуировочный коэффициент определяемого компонента;

$m_н$ — масса внутреннего эталона (*н*-нонана) в пробе, г;

$m_п$ — масса пробы анализируемого продукта, г;

S_i — площадь пика определяемого компонента, мм^2;

$S_н$ — площадь пика *н*-нонана, мм^2.

5.1.3. Массовую долю основного вещества (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = 100 - \Sigma X_j, \qquad (3)$$

где ΣX_i — сумма массовых долей всех примесей анализируемого продукта, %.

5.2. Определение состава технических продуктов — бета-пиколиновой фракции и пиридина-растворителя.

5.2.1. При определении состава технических продуктов методом внутреннего эталона расчет ведется по формуле (2).

5.2.2. При полном анализе возможно применение для расчетов хроматографических пиков метода внутренней нормализации.

Массовую долю каждого компонента (X_i) в процентах вычисляют по формуле

$$X_i = \frac{S_i \cdot K_i \cdot 100}{\Sigma S_i \cdot K_i}, \qquad (4)$$

где S_i — площадь пика определяемого компонента, мм^2;

ΣS_i — сумма площадей пиков всех компонентов анализируемого продукта, мм^2;

K_i — относительный градуировочный коэффициент (в данной методике $K_i = 1$).

5.3. За результат анализа принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений.

Абсолютные допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений для чистых продуктов (2-пиколина, 3-пиколина, 4-пиколина, очищенного пиридина) при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ по основному компоненту не должны превышать 1 % (абс.), для примесных компонентов — значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля компонента, %	Допускаемое расхождение, % (абс.)
От 0,10 до 0,30	0,05
Св. 0,3 до 1,0	0,1
Св. 1,0 до 3,0	0,2

Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений компонентов бета-пиколиновой фракции и пиридина-растворителя при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля компонента, %	Допускаемое расхождение, % (абс.)
От 3 до 7	1
Св. 7 до 20	2
Св. 20 до 50	3

Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений компонентов бета-пиколиновой фракции и пиридина-растворителя при их содержании в пробе до 3 % должны соответствовать значениям, указанным в табл. 2.

6. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

6.1. Помещение для испытаний должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией и соответствовать ГОСТ 12.4.021, ГОСТ 12.1.004, ГОСТ 12.1.005.

6.2. При подготовке и проведении испытаний должны соблюдаться правила безопасности, изложенные в ГОСТ 12.1.004, ГОСТ 12.3.002, и правила безопасности в коксохимическом производстве, утвержденные в установленном порядке.

6.3. Электробезопасность оборудования должна соответствовать ГОСТ 12.1.019 и ГОСТ 12.1.30.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
Обязательное

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАЗДЕЛЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПИКОВ

Для определения коэффициента разделения хроматографических пиков готовят синтетическую смесь, для чего берут примерно равные части 3-пиколина и 4-пиколина. Смесь вводят в хроматограф в заданных условиях анализа в таком количестве, чтобы высота пиков компонентов смеси на хроматограмме была не менее 100 мм.

Коэффициент разделения (R) вычисляют по формуле

$$R = \frac{\Delta l}{b_1 + b_2}, \tag{5}$$

где Δl — расстояние между вершинами пиков 3-пиколина и 4-пиколина, мм;

b_1, b_2 — ширина на половине высоты пика 3-пиколина и 4-пиколина, мм.

Коэффициент разделения вычисляют как среднее значение результатов двух-трех параллельных определений. Допускаемое отклонение коэффициента разделения от среднего значения не должно превышать 10 % (отн.).

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
Обязательное

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА АСИММЕТРИИ

Для определения коэффициента асимметрии в хроматограф при заданных условиях анализа вводят 4-пиколин в таком объеме, чтобы высота его пика на хроматограмме была не менее 100 мм. Скорость движения диаграммной ленты при этом увеличивают так, чтобы ширина пика на половине высоты была не менее 10 мм.

Коэффициент асимметрии (K_{ac}) вычисляют по формуле

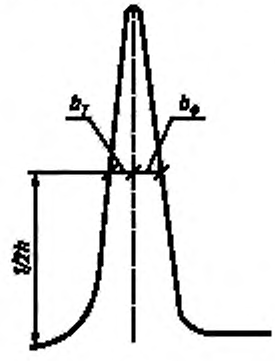
$$K_{ac} = \frac{b_\Phi}{b_T}, \tag{6}$$

где b_Φ — ширина фронта на половине высоты пика, мм;

b_T — ширина тыла на половине высоты пика (черт. 8), мм.

Коэффициент асимметрии вычисляют как среднее значение результатов двух-трех параллельных определений. Допускаемое отклонение коэффициента асимметрии от среднего значения не должно превышать 10 % (отн.).

Типовая хроматограмма асимметричного пика 4-пиколина



Черт. 8

ПРИЛОЖЕНИЕ 3
Обязательное

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОГО ГРАДУИРОВОЧНОГО КОЭФФИЦИЕНТА

Для определения относительного градуировочного коэффициента пиридина по отношению к *н*-нонану готовят синтетическую смесь, для чего берут примерно равные навески чистого пиридина и *н*-нонана.

Результаты взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака.

Смесь хроматографируют в условиях, соответствующих методике анализа.

Относительный градуировочный коэффициент (K) вычисляют по формуле

$$K = \frac{S_{\text{н}} \cdot m_{\text{п}}}{S_{\text{п}} \cdot m_{\text{н}}}, \qquad (7)$$

где $S_{\text{н}}$, $S_{\text{п}}$ — площади пиков соответственно *н*-нонана и пиридина, мм^2;

$m_{\text{н}}$, $m_{\text{п}}$ — масса соответственно *н*-нонана и пиридина в анализируемой смеси, г.

Относительный градуировочный коэффициент находится как среднее значение результатов двух-трех параллельных определений.

Допускаемое отклонение градуировочного коэффициента от среднего значения не должно превышать 10 % (отн.).

Градуировочный коэффициент проверяют не реже одного раза в год, в также перед началом анализа после длительного перерыва в работе.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством металлургии СССР**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 26.12.90 № 3309**

3. **ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, раздела
ГОСТ 12.1.004—91	6.1, 6.2
ГОСТ 12.1.005—88	6.1
ГОСТ 12.1.019—79	6.3
ГОСТ 12.1.030—81	6.3
ГОСТ 12.3.002—75	6.2
ГОСТ 12.4.021—75	6.1
ГОСТ 427—75	2
ГОСТ 3022—80	2
ГОСТ 3885—73	1.1
ГОСТ 5445—79	1.2
ГОСТ 9293—74	2
ГОСТ 17567—81	4.7
ГОСТ 25336—82	2
ГОСТ 25706—83	2
ГОСТ 29227—91	2

5. **ПЕРЕИЗДАНИЕ. Декабрь 2004 г.**

Редактор *Т.П. Шашина*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 17.01.2005. Подписано в печать 31.01.2005. Усл. печ.л. 1,40. Уч.-изд.л. 0,95. Тираж 60 экз. С 342. Зак. 59.

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.
http://www.standards.ru e-mail: info@standards.ru
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Отпечатано в филиале ИПК Издательство стандартов — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru