24975.1-8

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

ЭТИЛЕН И ПРОПИЛЕН

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ГОСТ 24975.1—89
(СТ СЭВ 1500—79)

Издание официальное

10 коп. БЗ 11—89/950

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО УПРАВЛЕНИЮ
КАЧЕСТВОМ ПРОДУКЦИИ И СТАНДАРТАМ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Редактор *Н. П. Щукина*
Технический редактор *Г. А. Теребинкина*
Корректор *В. С. Черная*

Сдано в наб. 08.01.90 Подп. в печ. 21.03.90 1,75 усл. п. л. 1,75 усл. кр.-отт. 1,00 уч.-изд. л
Тир. 8000 Цена 10 к.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123557, Москва, ГСП, Новопресненский пер., 3
Тип. «Московский печатник». Москва, Лялин пер., 6. Зак. 1457

УДК 661.715.33.001.4:006.354 Группа Л29

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ЭТИЛЕН И ПРОПИЛЕН

Хроматографические методы анализа

Ethylene and propylene.
Chromatographic methods of analysis

ГОСТ 24975.1—89

(СТ СЭВ 1500—79)

ОКСТУ 2409

Срок действия с 01.01.91
до 01.01.96

Настоящий стандарт распространяется на этилен и пропилен и устанавливает хроматографические методы анализа.

1. ОТБОР ПРОБ

1.1. Пробы отбирают по ГОСТ 24975.0.

2. АППАРАТУРА, ПОСУДА И РЕАКТИВЫ

Хроматограф газовый любого типа с пламенно-ионизационным детектором с пределом обнаружения по пропану не ниже $2 \cdot 10^{-11}$ г/с.

Хроматограф газовый любого типа с детектором по теплопроводности с пределом обнаружения по пропану не ниже $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ мг/см^3.

Хроматограф должен иметь испаритель с самостоятельным обогревом и газовый кран-дозатор для ввода пробы со стационарными металлическими дозирующими петлями с объемами, необходимыми для определения.

Колонка хроматографическая из нержавеющей стали внутренним диаметром 3 мм и длиной, необходимой для каждого определения.

Секундомер по ГОСТ 5072.

Весы лабораторные общего назначения типов ВЛР-200 г и ВЛР-1 кг, ВЛКТ-500 г или ВЛЭ-1 кг.

Микрошприц типа МШ вместимостью 10 мм^3.

Пипетка исполнения 8 по ГОСТ 20292 вместимостью 0,1—0,2 см^3.

Издание официальное Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1990

Электрошкаф сушильный с автоматическим регулированием температуры, обеспечивающий нагрев до 400 °С.

Печь муфельная или тигельная, обеспечивающая нагрев до 500°С.

Линейка измерительная металлическая по ГОСТ 427.

Лупа измерительная общего назначения по ГОСТ 25706 или микроскоп измерительный.

Интегратор любого типа.

Чашка фарфоровая выпарительная или тигель по ГОСТ 9147.

Сита лабораторные с сетками по ГОСТ 6613.

Баня водяная.

Склянка для промывания газов СН-1-100 по ГОСТ 25336 с фильтром ПОР-100 по ГОСТ 25336 или с насадкой из газопромывателя типа ГФП или ГФИ с таким же фильтром.

Трубка из нержавеющей стали или кварца.

Цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 10—100 $см^3$.

Колба мерная по ГОСТ 1770 вместимостью 100 $см^3$.

Счетчик газовый.

Стаканы стеклянные по ГОСТ 25336 вместимостью 100 и 200 $см^3$.

Реактор гидрирования из нержавеющей стали длиной не менее 0,3 м и внутренним диаметром 3—4 мм.

Газ-носитель: азот газообразный по ГОСТ 9293, особой чистоты или высшего сорта; водород технический по ГОСТ 3022 марок А и Б; аргон газообразный по ГОСТ 10157; гелий газообразный с объемной долей гелия не менее 99,99%.

Воздух сжатый по ГОСТ 17433 для питания контрольно-измерительных приборов.

Оксид алюминия по ГОСТ 8136 марки АОА-1.

Уголь активированный СКТ.

Сито молекулярное CaA (5A) или NaX (13X).

Полисорб-1.

Носитель твердый: кирпич диатомитовый типа динохрома Н, хромосорба Р или сферохрома-3.

Фаза неподвижная жидкая: три-*н*-бутилфосфат (ТБФ).

Метанол-яд по ГОСТ 6995 или по ГОСТ 2222.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Ацетон по ГОСТ 2603.

Никель азотнокислый 6-водный по ГОСТ 4055.

Катализатор хромоникелевый.

Сферохром-2 с частицами размером от 0,16 до 0,315 мм.

Конкретно применяемые для каждого определения тип хроматографа, длина колонки, газ-носитель, сорбент, твердый носитель указаны в соответствующих пунктах стандарта.

Допускается применение других средств измерения с метрологическими характеристиками и оборудования с техническими ха-

рактеристиками не хуже, а также реактивов по качеству не ниже указанных в настоящем стандарте.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗАМ

3.1. Хроматографическую колонку заполняют готовым или специально приготовленным сорбентом. Плотность заполнения колонки диаметром 3 мм должна быть примерно 7 $см^3$ на метр длины колонки.

3.2. Стабилизация колонок

3.2.1. Заполненные колонки продувают, не присоединяя к детектору, газом-носителем, при температуре для оксида алюминия, молекулярного сита, активированного угля и полисорба-1 соответственно (250±5) °С, (290±5) °С, (180±5) °С и (150±10) °С для сорбента с неподвижной жидкой фазой (три-*н*-бутилфосфатом) не выше 80 °С.

3.2.2. Продолжительность продувки колонок определяется достижением устойчивой нулевой линии в условиях проведения анализа. Ориентировочная продолжительность продувки колонок с полисорбом-1 и сорбентом с неподвижной жидкой фазой — не менее 12 ч, с другими сорбентами — 2—3 ч.

3.3. Подготовка прибора к анализу

3.3.1. Подготовку прибора к анализу и вывод его на рабочий режим проводят в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

3.3.2. После присоединения колонки к детектору и установления соответствующих рабочих условий должна быть достигнута стабильная нулевая линия при необходимой чувствительности.

3.3.3. Масштаб записи хроматограмм корректируют после первого ввода пробы так, чтобы получить высоту пика определяемой примеси не ниже установленной в методе ее определения.

3.3.4. Допускается изменять условия анализов, а также применять средства их проведения, не указанные в разд. 4 и 5, и автоматические газоанализаторы на потоке. При этом должны соблюдаться равноценные эффективность и критерий разделения, требования минимальной высоты пика заданной объемной доли определяемой примеси и допускаемого расхождения между результатами параллельных определений.

3.4. Ввод пробы

3.4.1. Сжиженный анализируемый продукт перед подачей в газовый кран-дозатор прибора испаряют по ГОСТ 24975.0.

3.4.2. Петлю крана-дозатора продувают десятикратным объемом анализируемого газа, закрывают вентиль пробоотборника и после выравнивания давления газа в петле крана-дозатора с атмосферным вводят пробу в прибор.

3.4.3. Объемы проб анализируемого продукта и искусственной смеси для градуировки прибора должны быть одинаковыми.

3.5. Градуировка прибора

3.5.1. Градуировку прибора проводят по искусственным смесям.

Для каждой градуировки используют одну метрологически аттестованную смесь или не менее двух приготовленных смесей.

Если градуировка прибора проведена по двум приготовленным смесям, то в случае разногласий в оценке качества продукта проводят повторную градуировку, используя не менее трех приготовленных смесей.

Смеси готовят объемным, объемно-манометрическим, манометрическим методами или методом экспоненциального разбавления.

3.5.2. Искусственная смесь должна содержать в основном компоненте определяемые примеси в количествах, близких к установленным в нормативно-технической документации на продукт.

Рекомендуемый состав искусственных смесей приведен в описании каждого метода определения.

3.5.3. В качестве основного компонента используют газ-носитель или другой инертный газ. Допускается в качестве основного компонента применять этилен или пропилен, проверенный хроматографическим методом на отсутствие определяемых примесей.

3.5.4. Объемная доля основного вещества в примесном компоненте должна быть не менее 98%.

3.5.5. Градуировку прибора для определения углеводородных примесей допускается проводить по этилену, пропилену или любому другому углеводороду с объемной долей основного вещества не менее 98% при отсутствии необратимой сорбции анализируемой примеси.

3.5.6. Каждую искусственную смесь хроматографируют не менее трех раз при условиях соответствующего определения.

3.5.7. Градуировочный коэффициент (K_{is} или K_{ih}) вычисляют по формуле

$$K_{is}=\frac{\Sigma\frac{X_i}{S_i\cdot M_i}}{n} \quad \text{или} \quad K_{ih}=\frac{\Sigma\frac{X_i}{h_i\cdot M_i}}{n},$$

где X_i — объемная доля определяемой примеси, %;

S_i — площадь пика определяемой примеси, мм^2;

h_i — высота пика определяемой примеси, мм;

n — количество градуировок;

M_i — коэффициент масштаба записи пика.

Результат округляют не менее чем до трех значащих цифр.

3.6. Общие указания по проведению анализов — по ГОСТ 27025.

4. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЭТИЛЕНА

4.1. Определение метана, этана и пропилена

4.1.1. Для определения применяют: газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором; хроматографическую колонку длиной 3 м; газ-носитель — азот; сорбент — оксид алюминия любой фракции с частицами размером от 0,2 до 0,5 мм. Стабилизацию колонки проводят при (250±5) °С в течение 3 ч.

4.1.2. Состав искусственной смеси с объемной долей: метана — 0,05%, этана — 0,05%, пропилена — 0,005%, основного компонента — до 100%.

4.1.3. *Условия определения*

Температура термостата колонки	50–100°С
Время изотермического режима при 50°С	0–2 мин
Скорость нагрева	10–25°С/мин
Расход газа-носителя	(2±0,3) дм³/ч
Объем пробы	не более 0,5 см³
Скорость движения диаграммной ленты	600 мм/ч

После выхода пропилена температуру термостата колонки поднимают до 250 °С для регенерации сорбента.

4.1.4. Масштаб записи хроматограмм устанавливают так, чтобы высоты пиков соответствовали значениям, указанным в табл. 1

Таблица 1

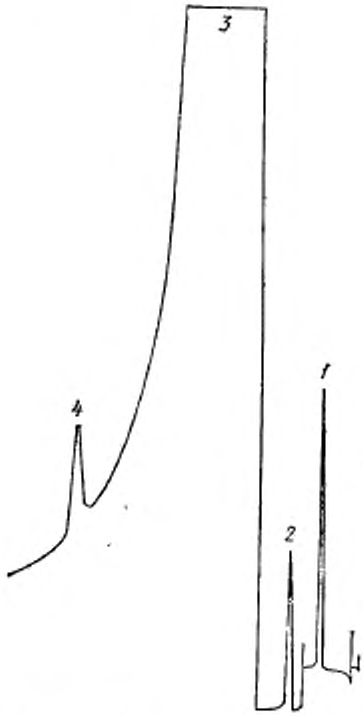
Наименование примеси	Объемная доля, %	Высота пика, мм, не менее
Метан	0,01	50
Этан	0,01	50
Пропилен	0,005	40

4.1.5. Типовая хроматограмма пробы этилена с объемной долей метана — 0,0015%, этана — 0,01%, пропилена — 0,0002% приведена на черт. 1 (включение программы после ввода пробы при скорости нагрева 10—12 °С/мин).

4.2. Определение ацетилена

4.2.1. Для определения применяют: газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором; хроматографическую колонку длиной 1—2 м; газ-носитель — азот; сорбент — активированный уголь СКТ любой фракции с частицами размером от 02 до 0,5 мм, предварительно прокаленный при (400±10) °С в токе азота в течение 4 ч.

4.2.2. Состав искусственной смеси с объемной долей ацетилена — 0,001%, основного компонента — до 100%.



1—метан, *2*—этан; *3*—этилен; *4*—пропилен

Черт. 1

4.2.3. *Условия определения*

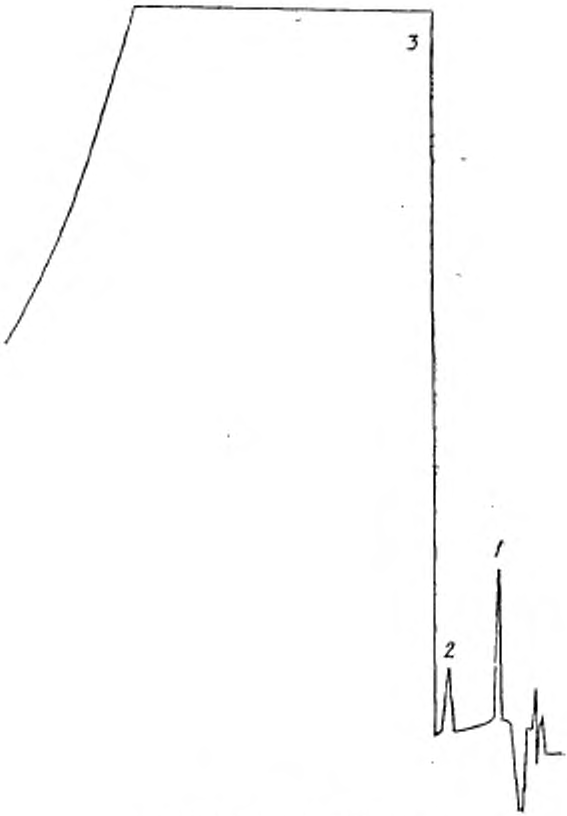
Температура термостата колонки . . 120—150°С
Расход газа-носителя . . . . . (2±0,3) дм³/ч
Объем пробы . . . . . 1—2 см³
Скорость движения диаграммной ленты . . . . . 200—600 мм/ч

4.2.4. Масштаб записи хроматограмм устанавливают так, чтобы высота пика соответствовала значению, указанному в табл. 2

Таблица 2

Наименование примеси	Объемная доля, %	Высота пика, мм, не менее
Ацетилен	0,001	40

4.2.5. Типовая хроматограмма пробы этилена с объемной долей ацетилена 0,0003% приведена на черт. 2 (получена при 130 °С).



1—метан; *2*—ацетилен; *3*—этилен

Черт. 2

4.3. Определение диеновых углеводородов

4.3.1. Для определения применяют: газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором; хроматографическую колонку длиной 9 м; газ-носитель— азот или аргон; твердый носитель —

диатомитовый кирпич типа динохрома Н и хромосорба Р любой фракции с частицами размером от 0,25 до 0,5 мм, или сферохрома-3 с частицами размером от 0,25 до 0,315 мм, предварительно высушенный при (200±5) °С в течение 4 ч; сорбент, приготовленный в соответствии с п. 4.3.2.

4.3.2. *Приготовление сорбента*

Взвешивают в стаканах высушенный твердый носитель (масса расчетная) и неподвижную жидкую фазу (три-*н*-бутилфосфат), масса которой должна составлять 25% от массы твердого носителя (результаты взвешивания записывают с точностью до второго десятичного знака). Жидкую фазу растворяют в ацетоне, в полученный раствор вносят твердый носитель и оставляют на 2 ч. Ацетон берут в таком объеме, чтобы весь твердый носитель был покрыт раствором. Затем испаряют ацетон на водяной бане при 60—70°С при периодическом перемешивании. Сорбент переносят в фарфоровую чашку, сушат в течение 4 ч в сушильном шкафу при (70±3) °С, охлаждают до комнатной температуры и отсеивают от пыли.

4.3.3. Состав искусственной смеси с объемной долей пропадиена — 0,001%, бутадиена — 1,3—0,001%, основного компонента — до 100%.

4.3.4. *Условия определения*

Температура термостата колонки . . . 20—40°С
Расход газа-носителя . . . . . 1,0—1,5 дм³/ч
Объем пробы . . . . . 0,5—1,0 см³
Скорость движения диаграммной ленты . 600 мм/ч

4.3.5. Масштаб записи хроматограмм устанавливают так, чтобы высоты пиков соответствовали значениям, указанным в табл. 3

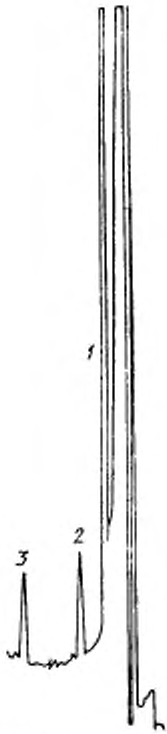
Таблица 3

Наименование примеси	Объемная доля, %	Высота пика, мм, не менее
Пропадиен	0,001	15
Бутадиен-1,3	0,001	10

4.3.6. Типовая хроматограмма пробы этилена с объемной долей пропадиена — 0,001%, бутадиена — 1,3—0,001% приведена на черт. 3 (газ-носитель — аргон).

4.4. Определение водорода

4.4.1. Для определения применяют: газовый хроматограф с детектором по теплопроводности; хроматографическую колонку длиной 3 м; газ-носитель — азот или аргон, сорбент — молекулярное сито СаА (5А) любой фракции с частицами размером от 0,2 до 0,5 мм, прокаленное при (350±10) °С в течение 8 ч или при (480±±10) °С в течение 3 ч.



1—этилен; *2*—пропадиен; *3*—бутадиен 1,3

Черт. 3

4.4.2. Состав искусственной смеси с объемной долей водорода — 0,001 %, основного компонента — до 100 %.

4.4.3. *Условия определения*

Температура термостата колонки	15—40°С
Расход газа-носителя	0,5—1,0 дм³/ч
Объем пробы	не менее 5 см³
Скорость движения диаграммной ленты	600 мм/ч

4.4.4. Ток моста детектора и масштаб записи хроматограмм устанавливают так, чтобы высота пика соответствовала значению, указанному в табл. 4

Таблица 4

Наименование примеси	Объемная доля, %	Высота пика, мм, не менее
Водород	0,001	10

4.4.5. Типовая хроматограмма пробы этилена с объемной долей водорода 0,001 % приведена на черт. 4.



1—водород

Черт. 4

При появлении на хроматограмме этилена (пропилена) его десорбируют при температуре термостата колонки (290±10) °С не менее 12 ч.

4.5. Определение окиси и двуокиси углерода

4.5.1. Метод основан на разделении окиси и двуокиси углерода, гидрировании их в метан и детектировании метана.

4.5.2. Для определения применяют: газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором; хроматографическую колонку длиной 6—9 м; реактор гидрирования с катализатором гидрирования (п. 4.5.3), присоединенный после разделительной колонки; газ-носитель — водород марки А, очищенный с помощью фильтров, установленных последовательно перед вводом газа-носителя в хроматограф, с очистителями (по ходу тока газа): хромоникелевым катализатором, восстановленным в токе водорода при (500±20) °С в течение 5 ч; оксидом алюминия с частицами размером от 4 до 5 мм, прокаленным при (250±10) °С в течение 4 ч; молекулярным ситом СаА (5А) с частицами размером от 1 до 5 мм, прокаленным при 400—500 °С в течение 4 ч. Объем очистителей в фильтрах должен быть не менее 100 см^3. Наполнение фильтров меняют при сильном увеличении фонового тока. Сорбент — полисорб-1 с частицами размером от 0,1 до 0,3 мм, который продувают газом-носителем при 150—180 °С не менее 12 ч.

4.5.3. *Приготовление катализатора гидрирования*

Взвешивают в стакане необходимую для заполнения реактора гидрирования массу сферохрома-2 (результаты взвешивания в граммах записывают с точностью до второго десятичного знака). В другом стакане взвешивают азотнокислый никель, масса которого в пересчете на никель должна составлять 10% от массы сферохрома-2 (результаты взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака).

Азотнокислый никель растворяют в небольшом объеме воды, равном приблизительно половине объема, занимаемого сферохромом-2.

Раствор выливают в фарфоровую чашку и высыпают в него сферохром-2, затем выпаривают воду, периодически помешивая, до получения сыпучей массы.

Пропитанный сферохром-2 прокаливают в трубке из нержавеющей стали или кварца при 450—500 °С в токе воздуха в течение 4 ч. Затем восстанавливают в токе водорода при (500±20) °С в течение 10 ч. Расход водорода — 0,3—0,5 дм³/ч на квадратный сантиметр сечения трубки.

Допускается применение других катализаторов гидрирования при конверсии окиси и двуокиси углерода не менее 90%.

4.5.4. Состав искусственной смеси с объемной долей окиси углерода — 0,001%, двуокиси углерода — 0,001%, основного компонента — до 100%.

4.5.5. *Условия определения*

Температура:
термостата колонки . . . . . 20—50°С
реактора . . . . . 300—330°С
Расход газа-носителя . . . . . (2±0,3) дм³/ч
Расход вспомогательных газов:
азота . . . . . (2±0,3) дм³/ч
воздуха . . . . . (20±2) дм³/ч
Объем пробы . . . . . 1—3 см³
Скорость движения диаграммной ленты 600 мм/ч

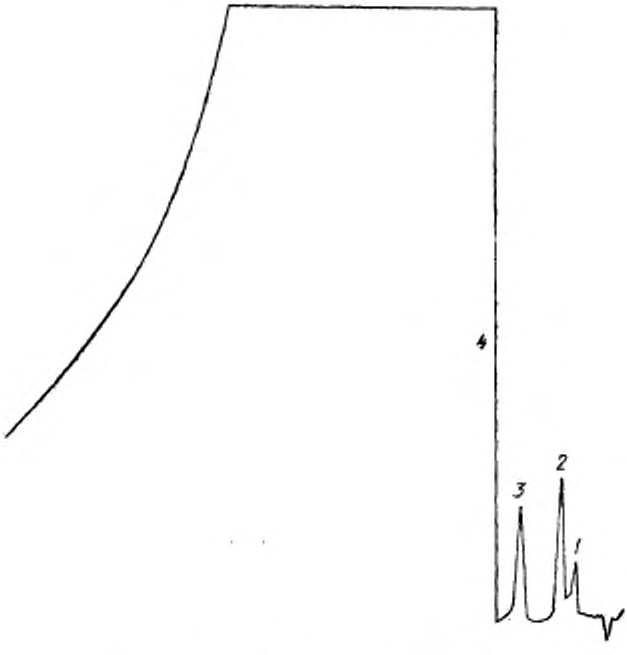
4.5.6. Масштаб записи хроматограмм устанавливают так, чтобы высоты пиков соответствовали значениям, указанным в табл. 5.

Таблица 5

Наименование примеси	Объемная доля, %	Высота пика, мм, не менее
Окись углерода	0,001	15
Двуокись углерода	0,001	15

4.5.7. Типовая хроматограмма пробы этилена с объемной долей окиси углерода — 0,0005%, двуокиси углерода — 0,0015% приведе-

на на черт. 5. Окись и двуокись углерода на хроматограмме представлены после гидрирования в виде метана, этилен — в виде этана.



1—окись углерода; *2*—метан; *3*—двуокись углерода; *4*—этилен

Черт. 5

4.6. Определение метанола

4.6.1. Метод основан на поглощении метанола дистиллированной водой при пропускании этилена и сравнении высот пиков метанола на хроматограммах проб анализируемого раствора и раствора сравнения.

4.6.2. Для определения применяют: газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором и обогреваемым испарителем; хроматографическую колонку длиной 2 м; газ-носитель — азот; сорбент — полисорб-1 с частицами размером от 0,1 до

0,3 мм; дистиллированную воду, проверенную на pH и удельную электрическую проводимость.

4.6.3. *Приготовление анализируемого раствора*

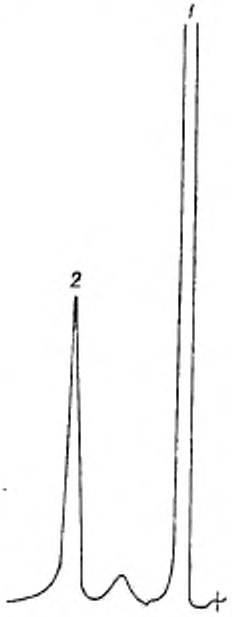
Около 100 дм³ газообразного этилена пропускают со скоростью (36±4) дм³/ч из линии потока через две склянки для промывания газов, содержащие по 40—45 см³ дистиллированной воды. Объем этилена измеряют с помощью газового счетчика.

Водные растворы количественно переносят в мерную колбу и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Допускается отдувка поглощенного этилена пропусканием азота в течение 10—15 мин со скоростью (10±2) дм³/ч.

4.6.4. *Приготовление раствора сравнения*

В мерную колбу наливают 10—20 см³ дистиллированной воды, прибавляют с помощью микрошприца или пипетки 18 мм³ метанола и доводят объем до метки дистиллированной водой.



1 — этилен; *2* — метанол

Черт. 6

100 см³ полученного раствора соответствуют 100 дм³ этилена с объемной долей метанола 0,01%.

4.6.5. *Условия определения*

Температура:

термостата колонки . . . . . .70—75°С
испарителя . . . . . .100—120°С
Расход газа-носителя . . . . . .(2±0,3) дм³/ч
Объем пробы анализируемого раствора и раствора сравнения . . . . . .по 5 мм³
Скорость движения диаграммной ленты .600 мм/ч

4.6.6. Масштаб записи хроматограмм устанавливают так, чтобы высота пика соответствовала значению, указанному в табл. 6

Таблица 6

Наименование примеси	Объемная доля, %	Высота пика, мм, не менее
Метанол	0,001	10

4.6.7. Типовая хроматограмма пробы этилена с объемной долей метанола 0,01% приведена на черт. 6.

5. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРОПИЛЕНА

5.1. Определение этана, этилена и пропана

5.1.1. Для определения применяют: газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором; хроматографическую колонку длиной 3 м; газ-носитель — азот; сорбент — оксид алюминия любой фракции с частицами размером от 0,2 до 0,5 мм. Стабилизацию колонки проводят при (250±5) °С в течение 3 ч.

5.1.2. Состав искусственной смеси с объемной долей этана — 0,01%, этилена — 0,01%, пропана — 0,10%, основного компонента — до 100%.

5.1.3. Условия определения

Температура термостата колонки . .50—60°С
Расход газа-носителя . . . . . .(2±0,3) дм³/ч
Объем пробы . . . . . .не более 0,5 см³
Скорость движения диаграммной ленты .600 мм/ч

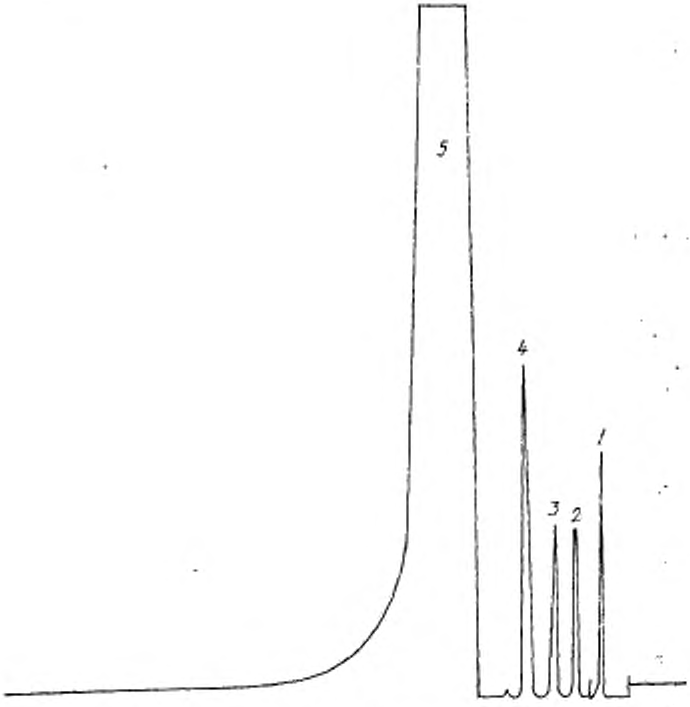
После выхода пропана температуру термостата колонки поднимают до 250 °С для регенерации сорбента.

5.1.4. Масштаб записи хроматограмм устанавливают так, чтобы высоты пиков соответствовали значениям, указанным в табл. 7.

Таблица 7

Наименование примеси	Объемная доля, %	Высота пика, мм, не менее
Этан	0,01	50
Этилен	0,01	50
Пропан	0,10	50

5.1.5. Типовая хроматограмма пробы пропилена с объемной долей этана — 0,01 %, этилена — 0,01 %, пропана — 0,05 % приведена на черт. 7.



1—метан; *2*—этан; *3*—этилен; *4*—пропан; *5*—пропилен

Черт. 7

5.2. Определение ацетилена, метилацетилена и пропадиена

5.2.1. Для определения применяют: газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором; хроматографическую колонку длиной 1—2 м; газ-носитель — азот; сорбент — активированный уголь СКТ любой фракции с частицами размером от 0,2 до 0,5 мм, прокаленный при (400±10) °С в токе азота в течение 4 ч.

5.2.2. Состав искусственной смеси с объемной долей: ацетилена — 0,001 %, метилацетилена — 0,001 %, пропадиена — 0,001 %, основного компонента — до 100 %.

5.2.3. Условия определения

Температура термостата колонки	130—160 °С
Расход газа-носителя	(2±0,3) дм³/ч
Объем пробы	0,5—1,0 см³
Скорость движения диаграммной ленты	200—600 мм/ч

5.2.4. Масштаб записи хроматограмм устанавливают так, чтобы высоты пиков соответствовали значениям, указанным в табл. 8.

Таблица 8

Наименование примеси	Объемная доля, %	Высота пика, мм, не менее
Ацетилен	0,001	40
Метилацетилен	0,001	10
Пропадиен	0,001	5

5.2.5. Типовая хроматограмма пробы пропилена с объемной долей ацетилена — 0,0002 %, метилацетилена — 0,0045 %, пропадиена — 0,0028 % приведена на черт. 8.

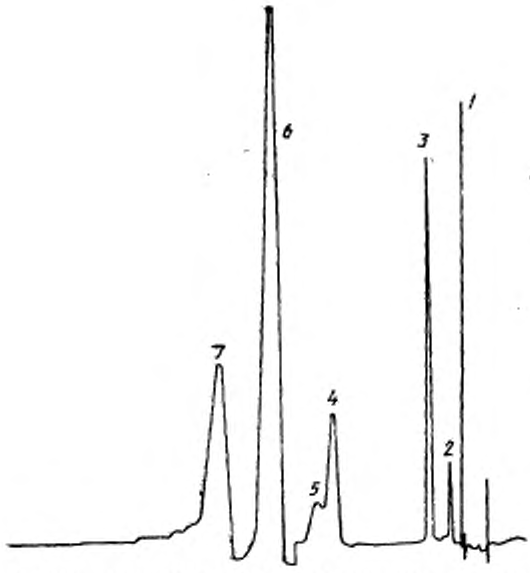
5.2.6. Допускается определять метилацетилен и пропадиен в соответствии с п. 5.4.

5.3. Определение углеводородов C_4

5.3.1. Определение проводят с предварительным гидрированием непредельных углеводородов C_4 в *изо-* и *н*-бутаны.

Допускается непосредственное определение углеводородов C_4 (без гидрирования) в соответствии с п. 5.4.

5.3.2. Для определения применяют: газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором; хроматографическую колонку длиной 9 м; реактор гидрирования с катализатором гидрирования (например, с платиной на оксиде алюминия), присоединенный перед хроматографической колонкой; газ-носитель — водород; твердый носитель — диатомитовый кирпич типа динохрома Н и хромосорба Р любой фракции с частицами размером от 0,25 до 0,5 мм или сферохрома-3 с частицами размером от 0,25 до 0,315 мм, предварительно высушенный при (200±5) °С в течение 4 ч; сорбент, приготовленный в соответствии с п. 4.3.2.



1—метан; *2*—ацетилен; *3*—этилен; *4*—метилацетилен; *5*—пропадиен; *6*—пропилен; *7*—пропан

Черт. 8

5.3.3. Состав искусственной смеси с объемной долей изобутана — 0,005 %, *н*-бутана — 0,005 %, основного компонента — до 100 %.

5.3.4. *Условия определения*

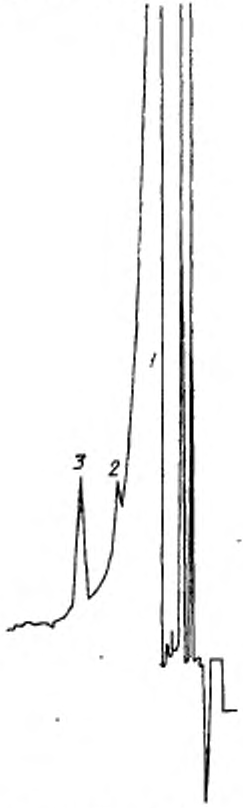
Температура:	
термостата колонки	20—40°С
реактора	(100±2)°С
Расход газа-носителя	1,0—1,5 дм³/ч
Расход вспомогательных газов:	
азота	(2±0,3) дм³/ч
воздуха	(20±2) дм³/ч
Объем пробы	0,5 см³
Скорость движения диаграммной ленты	200—600 мм/ч

5.3.5. Масштаб записи хроматограмм устанавливают так, чтобы высоты пиков соответствовали значениям, указанным в табл. 9

Таблица 9

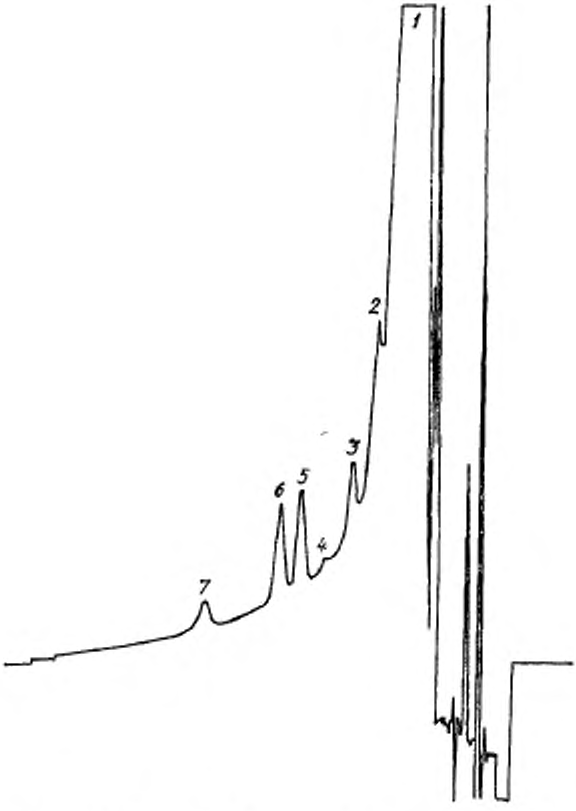
Наименование примеси	Объемная доля, %	Высота пика, мм, не менее
Изобутан	0,001	5
н-Бутан	0,001	5

5.3.6. Типовая хроматограмма пробы пропилена с объемной долей изобутана — 0,002%, *н*-бутана — 0,002% приведена на черт. 9. Пропилен на хроматограмме представлен в виде пропана.



1—пропилен; *2*—изобутан; *3*—*н*-бутан

Черт. 9



1—пропилен; *2*—изобутан; *3*—пропадиен; *4*—*н*-бутан; *5*-*н* бутилен+изобутилен; *6*—метилацетилен; *7*—бутадиен — 1,3

Черт. 10

5.4. Определение диеновых углеводородов, метилацетилена, бутиленов и бутанов

5.4.1. Определение проводят в соответствии с п. 4.3.

Состав искусственной смеси с объемной долей пропадиена — 0,001 %, бутадиена — 1,3—0,001 %, метилацетилена — 0,001 %, основного компонента — до 100 %.

Масштаб записи хроматограмм устанавливают так, чтобы высоты пиков соответствовали значениям, указанным в табл. 10.

Таблица 10

Наименование примеси	Объемная доля, %	Высота пика, мм, не менее
Пропадиен	0,001	10
Бутадиен-1,3	0,001	10
Метилацетилен	0,001	10
Бутилены	0,001	10

Типовая хроматограмма пробы пропилена с объемной долей пропадиена — 0,001 %, бутадиена — 1,3—0,001 %, метилацетилена — 0,0027 %, бутиленов — 0,0022 % приведена на черт. 10 (газ-носитель — аргон).

5.5. Определение азота

5.5.1. Для определения применяют: газовый хроматограф с детектором по теплопроводности; хроматографическую колонку длиной 3 м; газ-носитель — гелий; сорбент — молекулярное сито CaA (5A) или NaX (13X) любой фракции с частицами размером от 0,2 до 0,5 мм, прокаленное при (350±5) °С в течение 8 ч.

5.5.2. Состав искусственной смеси с объемной долей кислорода — 0,0025 %, азота — 0,01 %, основного компонента — до 100 %.

5.5.3. *Условия определения*

Температура термостата колонки . . 30—50°С
Расход газа-носителя . . . . . (2±0,3) дм³/ч
Объем пробы . . . . . не более 25 см³
Скорость движения диаграммной ленты . 600 мм/ч

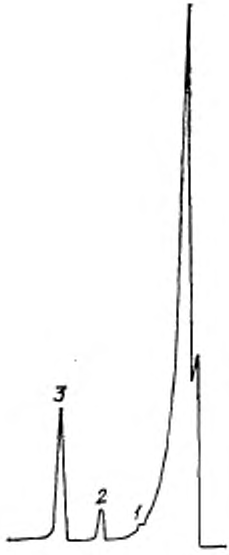
5.5.4. Ток моста детектора и масштаб записи хроматограмм устанавливают так, чтобы высота пика соответствовала значению, указанному в табл. 11

Таблица 11

Наименование примеси	Объемная доля, %	Высота пика, мм, не менее
Азот	0,005	40

5.5.5. Типовая хроматограмма пробы пропилена с объемной долей азота 0,0015 % приведена на черт. 11 (получена при 30 °С).

При появлении на хроматограмме пропилена его десорбируют при температуре термостата колонки (290±10) °С не менее 12 ч.



1—кислород; *2*—азот; *3*—метан

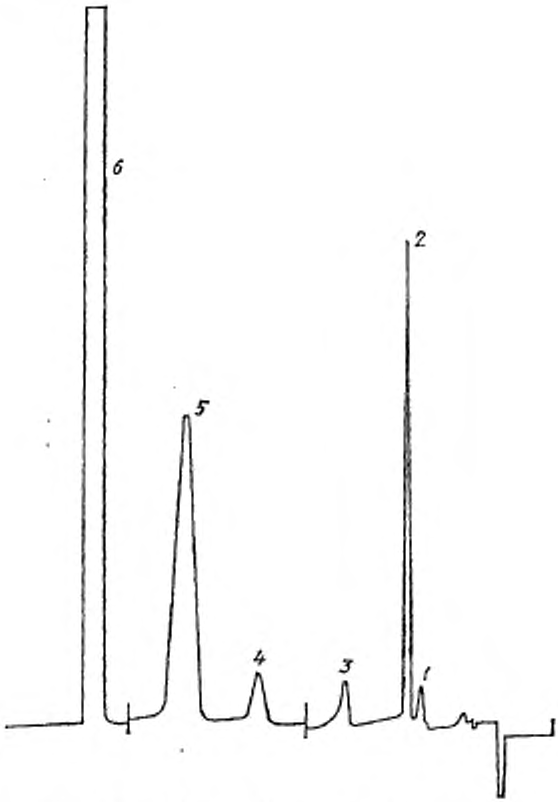
Черт. 11

5.6. Определение водорода проводят в соответствии с п. 4.4.

5.7. Определение окиси и двуокиси углерода проводят в соответствии с п. 4.5.

Типовая хроматограмма пробы пропилена с объемной долей окиси углерода — 0,0012 %, двуокиси углерода — 0,0025 % приведена на черт. 12.

Окись и двуокись углерода на хроматограмме представлены после гидрирования в виде метана, этилен — в виде этана, пропилен — в виде пропана.



1—окись углерода; *2*—метан; *3*—двуокись углерода; *4*—этилен; *5*—пропан; *6*—пропилен

Черт. 12

6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

6.1. Площадь пика измеряют интегратором или вычисляют как произведение высоты пика на его ширину, измеренную на половине высоты.

Высоту пика измеряют линейкой от основания до вершины, включая ширину линии.

Ширину пика измеряют от внешнего контура одной стороны пика до внутреннего контура другой стороны с помощью измерительной лупы или измерительного микроскопа.

Результаты измерения записывают с точностью до 0,5 мм для высоты пика и с точностью до 0,1 мм для ширины пика.

6.2. Объемную долю каждой примеси (X_i), кроме метанола, в процентах вычисляют по формуле

$$X_i = K_{is} \cdot S_i \cdot M_i \text{ или } X_i = K_{ih} \cdot h_i \cdot M_i,$$

где K_{is} или K_{ih} — градуировочный коэффициент, определенный в соответствии с п. 3.5;

S_i — площадь пика, мм²;

h_i — высота пика, мм;

M_i — коэффициент масштаба записи пика.

При применении для градуировки углеводорода с числом атомов углерода в молекуле, отличающимся от числа атомов углерода в молекуле примеси, объемную долю определяемой примеси (X_i) в процентах вычисляют по формуле

$$X_i = K_{ns} \cdot S_i \cdot M_i \cdot \frac{n}{n_i},$$

где K_{ns} — градуировочный коэффициент для углеводорода, взятого для градуировки, определенный в соответствии с п. 3.5;

S_i — площадь пика, примеси, мм²;

M_i — коэффициент масштаба записи пика примеси;

n — число атомов углерода в молекуле углеводорода, взятого для градуировки;

n_i — число атомов углерода в молекуле примеси.

6.3. При определении объемной доли метанола в этилене высоту пика метанола при анализе раствора сравнения определяют не менее трех раз и вычисляют среднее арифметическое значение.

Объемную долю метанола в этилене ($X_м$) в процентах вычисляют по формуле

$$X_м = \frac{0{,}01 \cdot h_м \cdot M_м}{h \cdot M} \cdot \frac{100}{V},$$

где 0,01 — объемная доля метанола в растворе сравнения, рассчитанная на 100 дм³ этилена, %;

$h_м$ — высота пика метанола в пробе анализируемого раствора, мм;

h — среднее арифметическое значение высоты пика метанола в пробе раствора сравнения, мм;

V — объем пропущенного этилена, дм³;

$M_м$, M — коэффициенты масштаба записи пиков метанола в пробах анализируемого раствора и раствора сравнения соответственно.

Допускается обрабатывать результаты анализа по площадям пиков.

6.4. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, относительные допускаемые расхождения между которыми при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 12 и 13. Результаты анализа должны быть записаны с той степенью точности, с которой задана норма.

Таблица 12

Допускаемые расхождения для примесей в этилене

Наименование примеси	Объемная доля, %	Допускаемое расхождение, %
Метан	0,01- 0,1	± 5
Этан	0,01—0,1	± 5
Пропилен	0,005	±10
Ацетилен	0,001	±10
Пропадиен	0,0005	±30
Бутадиен-1,3	0,0005	±30
Водород	0,001	±20
Окись углерода	0,0005	±40
Двуокись углерода	0,001	±30
Метанол	0,001	±20

Таблица 13

Допускаемые расхождения для примесей в пропилене

Наименование примеси	Объемная доля, %	Допускаемое расхождение, %
Этан	0,01	±5
Этилен	0,005—0,01	±5
Пропан	0,1—0,7	±5
Ацетилен	0,0001	±40
	0,001—0,005	±10
Метилацетилен	0,0001	±40
	0,001—0,005	±20
Изобутан	0,001—0,002	±30
	0,01—0,05	±10
н-Бутан	0,001—0,002	±30
	0,01—0,05	±10
Пропадиен	0,001	±30
	0,015	±20
Бутадиен-1,3	0,001	±20
	0,015	±10
Азот	0,005	±40
Водород	0,001	±20
Окись углерода	0,0005	±40
Двуокись углерода	0,001	±30

6.5. Объемную долю этилена или пропилена (X) в процентах вычисляют, вычитая из 100% сумму углеводородных примесей, определенных в соответствии с нормативно-технической документацией на указанные продукты, по формуле

$$X=100-\sum X_n,$$

где ΣX_n — сумма углеводородных примесей в продукте, %.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Министерством химической и нефтеперерабатывающей промышленности СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

В. К. Зизюкин, канд. техн. наук; **Л. С. Советова**, канд. хим. наук; **А. В. Алексеева**, канд. хим. наук, **В. М. Андросова**, канд. хим. наук; **Т. В. Дунаева, Н. П. Соколова**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 18.12.89 № 3781

3. Срок первой проверки — 1994 г., периодичность проверки — 5 лет

4. Стандарт содержит все требования СТ СЭВ 1500—79

5. В стандарт введены международные стандарты ИСО 6377—81; ИСО 6379—81; ИСО 6380—81; ИСО 6381—81; ИСО 8174—86

6. ВЗАМЕН ГОСТ 24975.1—81

7. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 427—75	2
ГОСТ 1770—74	2
ГОСТ 2222—78	2
ГОСТ 2603—79	2
ГОСТ 3022—80	2
ГОСТ 4055—78	2
ГОСТ 5072—79	2
ГОСТ 6613—86	2
ГОСТ 6709—72	2
ГОСТ 6995—77	2
ГОСТ 8136—85	2
ГОСТ 9147—80	2
ГОСТ 9293—74	2
ГОСТ 10157—79	2
ГОСТ 17433—80	2
ГОСТ 20292—74	2
ГОСТ 24975.0—89	1.1, 3.4.1
ГОСТ 25336—82	2
	2
ГОСТ 27025—86	3.5.8

gost.e-ecolog.ru