МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МАСЛА КАМЕННОУГОЛЬНЫЕ

Газохроматографический метод определения основного компонентного состава

Издание официальное

БЗ 7—99

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 10 "Кокс", Украинским государственным научно-исследовательским углехимическим институтом

ВНЕСЕН Государственным комитетом Украины по стандартизации, метрологии и сертификации

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 6 от 21 октября 1994 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Беларуси
Грузия	Грузстандарт
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизская Республика	Киргизстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины

3 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии от 3 июня 1999 г. № 187 межгосударственный стандарт ГОСТ 30141—94 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 июля 2000 г.

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© ИПК Издательство стандартов, 1999

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МАСЛА КАМЕННОУГОЛЬНЫЕ

Газохроматографический метод определения основного компонентного состава

Coal-tar oils.
Gas chromatographic determination of basic component composition

Дата введения 2000—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на каменноугольные масла и устанавливает газохроматографический метод определения массовой доли основных компонентов в маслах для креолина, легкосреднем, нафталиновом, поглотительном, фенольном и антраценовом.

Метод заключается в газохроматографическом разделении масел на насадочной колонке и расчете массовой доли компонентов методом "внутреннего эталона".

Метод позволяет определять массовую долю компонентов от 0,2 до 80 %.

Требования настоящего стандарта являются обязательными.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 427—75 Линейки измерительные металлические. Технические условия

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия

ГОСТ 3022—80 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 4165—78 Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4166—76 Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 8448—78 Бензол каменноугольный и сланцевый. Технические условия

ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 9293—74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 16106—82 Нафталин коксохимический. Технические условия

ГОСТ 24104—88 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 25706—87 Лупы. Типы, основные параметры. Общие технические требования.

3 Аппаратура, посуда и реактивы

Хроматограф газовый с двойным пламенно-ионизационным детектором, устройством для программирования температуры и чувствительностью, обеспечивающей определение основного компонентного состава в заданных пределах.

Колонки газохроматографические из нержавеющей стали длиной 1 м и внутренним диаметром 2—3 мм — 2 шт.

Издание официальное

Микрошприц типа «Газохром» вместимостью 1 мм^3.

Линейка измерительная металлическая по ГОСТ 427.

Лупа измерительная общего назначения по ГОСТ 25706 или микроскоп отсчетный МПБ-2 по нормативной документации (возможно применение электронного интегратора).

Шкаф сушильный, обеспечивающий температуру нагрева (100±10) °С.

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104, 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г.

Баня водяная.

Чашка выпарительная 3 (5) по ГОСТ 9147.

Цилиндр 1 (3)-25 по ГОСТ 1770.

Стакан В-1 (Н-1)-100 ТХС по ГОСТ 25336.

Колба Кн-1-25 (50)-14/23 (19/26) ТХС по ГОСТ 25336.

Стаканчик для взвешивания СВ-14/8 по ГОСТ 25336.

Неподвижная фаза — полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА), набор № 7 "Полиэфиры" — по нормативной документации.

Твердый носитель розового цвета (типа Динохрома Н) с фракцией 0,16—0,25 мм или 0,20—0,25 мм для колонок диаметром 3 мм; 0,10—0,125 мм или 0,125—0,16 мм для колонок диаметром 2 мм.

Растворитель для неподвижной фазы и анализируемых проб — бензол по ГОСТ 8448.

«Внутренний эталон» — ацетофенон «для хроматографии» или другой квалификации с массовой долей основного вещества не менее 95% по нормативной документации.

Вещества для приготовления искусственных смесей:

мета-, или пара-, или ортоксилол «для хроматографии» или другой квалификации с массовой долей основного вещества не менее 98 % по нормативной документации;

нафталин коксохимический по ГОСТ 16106.

Водоотнимающие вещества:

медь сернокислая безводная по ГОСТ 4165, свежепрокаленная или натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166.

Газ-носитель: гелий газообразный очищенный марки Б по нормативной документации или азот газообразный по ГОСТ 9293.

Водород технический по ГОСТ 3022 или полученный с помощью генератора водорода СГС-2.

Воздух сжатый для питания пневматических приборов и средств автоматизации.

Допускается применение другой аппаратуры и посуды по классу точности и твердых носителей и реактивов по качеству не ниже указанных в настоящем стандарте.

4 Подготовка к анализу

4.1 **Приготовление сорбента**

Неподвижную фазу, составляющую 15 % массы носителя, взвешивают (результат взвешивания в граммах записывают с точностью до второго десятичного знака) и растворяют в избытке растворителя.

В полученный раствор при перемешивании добавляют твердый носитель. Растворитель удаляют кипячением на водяной бане. Затем полученный сорбент сушат в сушильном шкафу в течение 3 ч при температуре (100±10) °С.

4.2 Две хроматографические колонки заполняют сорбентом, устанавливают в термостат, присоединяя один конец колонки к испарителю, другой остается свободным.

Колонки кондиционируют в течение 8 ч, постепенно повышая температуру от 100 до 230 °С, и выдерживают при этой температуре 4 ч.

4.3 Монтаж, наладку и вывод хроматографа на рабочий режим осуществляют в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

4.4 **Определение градуировочных коэффициентов**

4.4.1 Для определения градуировочных коэффициентов готовят не менее пяти искусственных смесей, в состав которых входят вещества, указанные в разделе 3: мета-, или пара-, или ортоксилол для хроматографии, нафталин коксохимический, ацетофенон — «внутренний эталон». Смеси готовят в колбе с притертой пробкой взвешиванием каждого из перечисленных компонентов и растворителя (бензола) с точностью до четвертого десятичного знака.

Концентрация компонентов примерно соответствует массовой доле их (и их гомологов) в каменноугольных маслах: изомеры ксилола — 0,2—1,5 %; нафталин — 10—40 %; ацетофенон («внутренний эталон») — 10—40 %.

Параметры чувствительности пламенно-ионизационного детектора и пределы измерения подбираются экспериментально.

Для записи пиков компонентов в пределах шкалы самописца используется переключение шкалы усилителя.

Установка положения нулевой линии осуществляется экспериментально с помощью двухколоночной компенсационной схемы хроматографа.

Таблица 1

Параметр	Норма
Температура термостата, °С:	
начальная	90±1
конечная	225±2*
Скорость программирования температуры, °С/мин	4—6
Температура испарителя, °С	250±10
Скорость газа-носителя, $см^3$/мин	20—45
Скорость диаграммной ленты, мм/ч	600—720
Объем вводимой пробы, $мм^3$	0,1—0,3
*Программирование выключают после элюирования последнего компонента искусственной смеси.	

4.4.2 Площадь пика каждого компонента S_i, $мм^2$, вычисляют с помощью электронного интегратора или по формуле

$$S_i = h_i \cdot b_i \cdot M, \quad (1)$$

где h_i — высота пика i-го компонента, мм;

b_i — ширина пика по половине высоты пика i-го компонента, мм;

M — масштаб записи сигнала пика.

4.4.3 Градуировочные коэффициенты K_i вычисляют по формуле

$$K_i = \frac{m_i \cdot S_{эт}}{m_{эт} \cdot S_i}, \quad (2)$$

где m_i — масса i-го компонента, взятая для приготовления искусственной смеси, г;

$S_{эт}$ — площадь пика «внутреннего эталона», $мм^2$;

$m_{эт}$ — масса «внутреннего эталона» в искусственной смеси, г;

S_i — площадь пика i-го компонента, $мм^2$.

4.4.4 За градуировочный коэффициент для каждого компонента принимают среднее арифметическое результатов анализа пяти искусственных смесей с различной массовой долей компонентов в смеси. При этом для каждой искусственной смеси снимают не менее трех хроматограмм. Относительная погрешность результатов определения массовой доли каждого компонента в искусственной смеси не должна превышать 10 % заданной концентрации.

Градуировочный коэффициенты должны иметь следующие значения:

низкокипящие, тионафтен — 1±0,05;

нафталин, метилнафталины, аценафтен, дифениленоксид, флуорен, фенантрен, высококипящие — 0,8±0,05.

Рабочие градуировочные коэффициенты необходимо проверять для данного типа хроматографа, данной хроматографической колонки. Полученные значения коэффициентов должны попадать в указанные выше интервалы. Периодичность проверки коэффициентов соответствует периодичности замены хроматографической колонки (сорбента).

4.4.5 Порядок элюирования компонентов искусственной смеси следующий: растворитель (бензол); 1 — изомер ксилола; 2 — ацетофенон («внутренний эталон»); 3 — нафталин.

5 Проведение анализа

5.1 Перед хроматографическим определением компонентов пробу масла обезвоживают общепринятым методом с помощью водоотнимающих веществ: сернокислой меди, сернокислого натрия и др.

5.2 Застывшее нафталиновое и антраценовое масла перед обезвоживанием разогревают до температуры 80—90 °С и в дальнейшем отбирают на хроматографирование в расплавленном виде.

При наличии в пробе осадка ее подогревают при перемешивании при температуре 40—45 °С до исчезновения осадка.

5.3 В предварительно взвешенный стаканчик для взвешивания помещают около 1 г исследуемой пробы масла и взвешивают. Находят по разности массу анализируемой пробы. Затем в ту же емкость добавляют «внутренний эталон» — ацетофенон. Полученную смесь снова взвешивают. По разности масс емкости с пробой масла и добавленным «внутренним эталоном» и емкости с маслом находят массу «внутреннего эталона», г. Все взвешивания проводят с точностью до четвертого десятичного знака.

Масса «внутреннего эталона» составляет:

0,10—0,12 г — для масел антраценового и для креолина;

0,15—0,25 г — для легкосреднего, фенольного, поглотительного масел;

0,40—0,70 г — для нафталинового масла.

К подготовленной пробе нафталинового масла и застывающего антраценового добавляют 8—12 $см^3$ бензола.

5.4 Пробу отбирают микрошприцем, вводят в хроматограф и хроматографируют при условиях, указанных в 4.4.1. Программирование температуры включают сразу после ввода исследуемой пробы масла.

5.5 Порядок выхода основных компонентов каменноугольных масел приведен ниже:

1—14 — низкокипящие компоненты (бензол, толуол, ксилол, другие ароматические углеводороды, инден);

15 — ацетофенон («внутренний эталон»);

16 — нафталин;

17 — тионафтен;

18 — β-метилнафталин;

19 — α-метилнафталин;

20 — аценафтен;

21 — дифениленоксид;

22 — флуорен + индол;

23 — фанантрен + антрацен;

24—27 — высококипящие компоненты (только в антраценовом масле).

5.6 Окончанием определения считают полное элюирование компонентов:

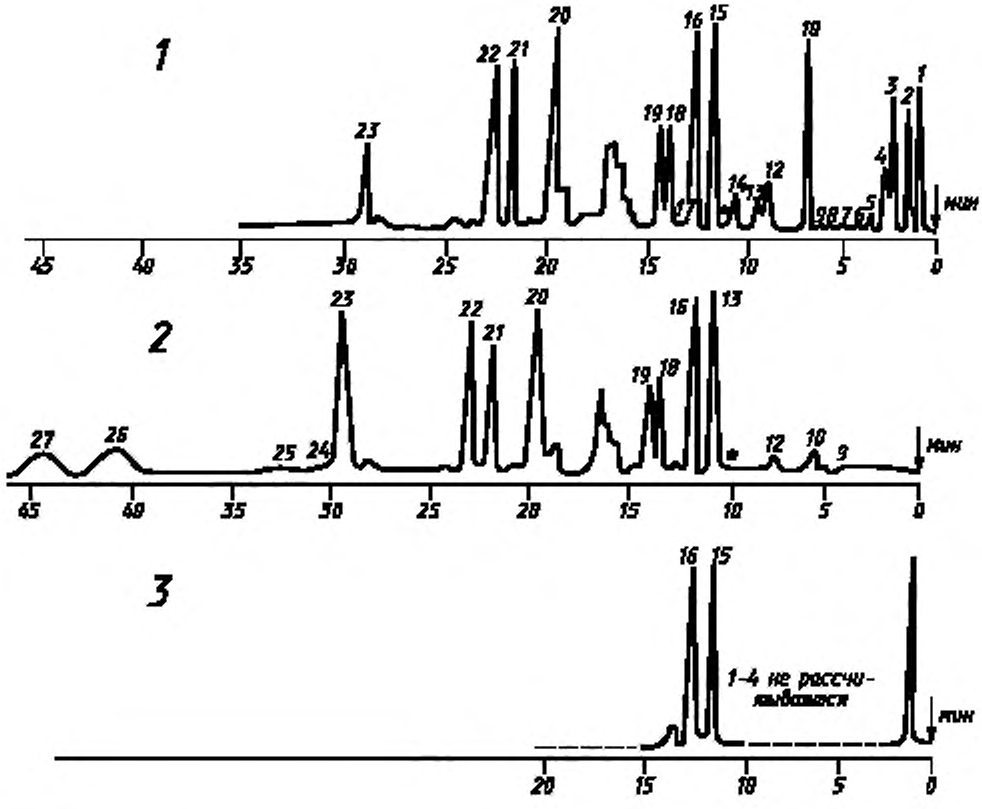
23 — для масел поглотительного, легкосреднего, для креолина;

27 — для антраценового масла;

17 — для фенольного и нафталинового масел.

После элюирования компонента 17 в фенольном и нафталиновом маслах программирование температуры не выключают, доводят температуру термостата колонок до 225 °С при выключенном самописце.

Типовые хроматограммы каменноугольных масел представлены на рисунке 1.



* Переключение шкалы.

1 — поглотительное, легкосреднее, для креозина; *2* — антраценовое; *3* — нафталиновое, фенольное
Нумерация пиков соответствует перечню компонентов, приведенному в тексте.

Рисунок 1 — Типовые хроматограммы каменноугольных масел

6 Обработка результатов

6.1 Хроматограммы рассчитывают методом «внутреннего эталона».

Площадь пика каждого компонента (S_i) в квадратных миллиметрах вычисляют по (1).

При неполном разделении за ширину пика принимают удвоенную полуширину, измеренную на половине высоты пика.

Степень разделения для ацетофенона и нафталина должна быть не ниже 1,0.

6.2 Массовую долю каждого компонента в анализируемых маслах X_i, % (низкокипящие и высококипящие определяются суммарно) вычисляют по формуле

$$X_i = \frac{K_i \cdot S_i \cdot m_{эт} \cdot 100}{S_{эт} \cdot m_i}, \qquad (3)$$

где K_i — градуировочный коэффициент;

S_i — площадь пика определяемого компонента, мм^2;

$m_{эт}$ — масса «внутреннего эталона», г;

$S_{эт}$ — площадь пика «внутреннего эталона», мм^2;

m_1 — масса анализируемой пробы, г.

6.3 За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютные значения отклонений между которыми при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать допустимых отклонений d_2, указанных в таблице 2.

6.4 Абсолютные отклонения между результатами анализа одной и той же пробы, полученными в разных лабораториях, при доверительной вероятности $P = 0,95$, не должны превышать допустимых отклонений D_2, приведенных в таблице 3.

Таблица 2

Определяемый компонент	Диапазон определяемой массовой доли, %	Абсолютное допускаемое отклонение d_2, %
Низкокипящие; фенантрен + антрацен	0,2—0,5	0,1
	0,5—1,5	0,2
Низкокипящие; фенантрен + антрацен; нафталин, β, α-метилнафталины, аценафтен, дифениленоксид, флуорен	1,5—5	0,5
Низкокипящие; фенантрен + антрацен; нафталин	5—10	1,0
Фенантрен + антрацен	5—10	1,5
Нафталин	10—20	1,0
Фенантрен + антрацен	10—20	1,5
Высококипящие	10—20	2,0
Аценафтен, дифениленоксид	10—20	1,5
Флуорен	10—20	1,5
Нафталин	20—40	2,0
Фенантрен + антрацен	20—40	2,5
Высококипящие	20—30	2,5
Нафталин	40—80	3,0

Таблица 3

Определяемый компонент	Диапазон определяемой массовой доли, %	Абсолютное допускаемое отклонение D_2, %
Низкокипящие; фенантрен + антрацен	0,2—0,5	0,12
	0,5—1,5	0,24
Низкокипящие; фенантрен + антрацен; нафталин, β, α-метилнафталины, аценафтен, дифениленоксид, флуорен	1,5—5	0,6
Низкокипящие; фенантрен + антрацен; нафталин	5—10	1,2
Фенантрен + антрацен	5—10	1,8
Нафталин	10—20	1,2
Фенантрен + антрацен	10—20	1,8
Высококипящие	10—20	2,4
Аценафтен, дифениленоксид, флуорен	10—20	1,8
Нафталин	20—40	2,0
Фенантрен + антрацен	20—40	3,0
Высококипящие	20—30	3,0
Нафталин	40—80	3,6

6.5 Если отклонение между результатами двух параллельных определений превышает допустимые значения d_2, выполняют третье определение. Если при трех измерениях отклонение между максимальным и минимальным результатами превышает допустимое значение $d_3 = 1{,}2\ d_2$, анализ пробы прекращают до выяснения причин повышенного рассеивания результатов параллельных определений. При необходимости готовят новую искусственную смесь и заменяют применяемый сорбент, повторяя процедуры хроматографирования и расчета.

УДК 662.749.36.001.4 : 006.354 МКС 71.040.40 Л39 ОКСТУ 2409

Ключевые слова: каменноугольные масла, газовый хроматограф, сорбент, компонент, концентрация, градуировочный коэффициент

Редактор *Р.С. Федорова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *Н.И. Гаврищук*
Компьютерная верстка *Е.Н. Мартемьяновой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 07.09.99. Подписано в печать 18.10.99. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,90.
Тираж 000 экз. С3817. Зак. 868.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru