ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

СПИРТЫ ЖИРНЫЕ

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

ГОСТ 24006—80

Издание официальное

Научно-технические
БИБЛИОТЕКА

БЗ 10—95

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 661.725:543.06:006.354 Группа Л29

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СПИРТЫ ЖИРНЫЕ

Метод определения фракционного состава газовой хроматографией

ГОСТ 24006—80

Alcohols fatty.
Method for determination of fraction composition by gas chromatography

ОКСТУ 2409

Дата введения 01.01.81

Настоящий стандарт распространяется на синтетические жирные спирты с числом углеродных атомов от C_4 до C_{25} и на жирные спирты, полученные из природного сырья, с числом углеродных атомов от C_{10} до C_{24}, и устанавливает метод определения фракционного состава. Сущность метода заключается в определении фракционного состава жирных спиртов в виде свободных спиртов на высокотемпературном газовом хроматографе с программированием температуры.

Настоящий стандарт не распространяется на ненасыщенные спирты в смеси с насыщенными и на спирты оксосинтеза.

Количественные определения компонентов проводят по площадям пиков методом внутренней нормировки.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

1. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

Хроматограф аналитический газовый лабораторный с пламенно-ионизационным детектором с программированием температуры (температура термостата колонок не ниже 300 °С).

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

★

© Издательство стандартов, 1980
© ИПК Издательство стандартов, 1997
Переиздание с изменениями

Колонка газохроматографическая насадочная из нержавеющей стали длиной 1—2 м и внутренним диаметром 3—4 мм.

Носители твердые — динохром П с частицами размером 0,25—0,315 мм, хроматон N-AW-HMDS или хроматон N-AW-DMCS с частицами размером 0,20—0,25 мм или 0,16—0,20 мм, хромосорб W-AW или хромосорб W-AW-DMCS с частицами размером 0,18—0,25 мм (соответствует 60—80 меш) или хезасорб AW-HMDS с частицами размером 0,20—0,25 мм.

Фазы неподвижные: метилсиликоны типов СКТ, OV-1, SE-30 или аналогичные полидиметилсилоксановые масла или эластомеры с рабочей температурой не менее 300 °С или метилфенилсилоксаны типов ПФМС-6, OV-17.

Самописец с пределами измерений 1,0—10,0 мВ и временем прохождения указателя всей шкалы не более 3 с.

Интегратор электронный.

Весы лабораторные общего назначения типов ВЛР-200 г и ВЛКТ-500 г-М или ВЛЭ-200 г или аналогичного типа. Весы типа ВЛР-200 г применяют для взвешивания с точностью до четвертого десятичного знака (компоненты искусственных смесей), а типов ВЛКТ-500 г-М и ВЛЭ-200 г — до второго десятичного знака (неподвижная фаза и твердый носитель для приготовления сорбента).

Сита с сетками по ГОСТ 6613 с отверстиями размером: 0,16; 0,20; 0,25; 0,315 мм.

Баня водяная.

Микрошприц МШ-10 по ТУ 2.833.160, газохром 101.

Линейка с ценой деления 1 мм по ГОСТ 17435.

Стакан Н-2—100 ТХС по ГОСТ 25336.

Микроскоп отсчетный типа МПБ-2 или лупа измерительная с ценой деления 0,1 типа ЛИ по ГОСТ 25706.

Чашка фарфоровая по ГОСТ 9147, № 5, вместимостью 250 $см^3$.

Шпатель двойной по ГОСТ 9147, с шириной лопатки: большей 20 мм, малой 15 мм.

Палочка стеклянная.

Хлороформ по ГОСТ 20015.

Эфир этиловый медицинский.

Толуол по ГОСТ 5789, ч.д.а.

Спирт амиловый с чистотой не менее 98 %.

Эфиры метиловых кислот: капроновой, каприловой, додекановой, пальмитиновой и стеариновой с чистотой не менее 98 %; получают по способу, указанному в ГОСТ 25219.

Газ-носитель — азот газообразный по ГОСТ 9293, высший сорт.

Воздух сжатый для питания контрольно-измерительных приборов.

Водород по ГОСТ 3022, марки А или электролизный от генератора водорода типа СГС-2.

Набор индивидуальных первичных спиртов от C_4 до C_{25} с чистотой не менее 98 %, определенной методом газожидкостной хроматографии.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

2.1. Пробы отбирают по ГОСТ 2517.

2.2. Приготовление колонки и сорбента

Силоксановую неподвижную фазу растворяют в горячем (80—90 °С) толуоле из расчета 5—10 % массы твердого носителя.

Взвешивание производят с погрешностью не более 0,01 г.

Приготовленную колонку стабилизируют в термостате хроматографа без подключения к детектору при расходе газа-носителя 50 $см^3$/мин и многократном программировании температуры от 120 до 280 °С со скоростью 10—15 °С/мин в течение 15—20 ч. После этого колонку соединяют с детектором.

Качество приготовленной колонки проверяют по степени газохроматографического разделения двух соседних пиков спиртов в изотермическом режиме, которая должна быть не менее 3,0.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.3. Режим работы газового хроматографа

Температура испарителя, °С:

для первичных спиртов фракций C_5—C_6, C_7—C_9, C_{10}—C_{13} ..... 200—250

для первичных спиртов фракций C_{12}—C_{16}, C_{10}—C_{18}, C_{16}—C_{21} и вторичных спиртов фракции C_{10}—C_{20} ..... 300—350

Температура колонки, °С:

начальная для спиртов фракций

C_5—C_6 ..... 50—55

C_7—C_9 ..... 50—70

C_{10}—C_{13} ..... 70—90

C_{10}—C_{18}, C_{12}—C_{16}, C_{10}—C_{20}, C_{16}—C_{21} ..... 100—130

конечная для спиртов фракций

C_5—C_6 ..... 130—140

C_7—C_9 ..... 160—170

C_{10}—C_{13} ..... 240—250

C_{10}—C_{18}, C_{12}—C_{16}, C_{10}—C_{20}, C_{16}—C_{21}	280
Расход газа-носителя, $см^3$/мин	50±5
Скорость программирования температуры, °С/мин	6—8
Скорость движения диаграммной ленты, мм/ч	240—300
Объем пробы, $мм^3$	0,5—2,0
Расход водорода, $см^3$/мин	50±5
Расход воздуха, $см^3$/мин	500
Продолжительность анализа для спиртов фракций	
C_5—C_6, C_7—C_9, C_{10}—C_{13}	20—30 мин
для остальных	30—40 мин

2.4. Градуировка прибора

Для градуировки прибора готовят пять-шесть искусственных смесей, близких по составу к анализируемому продукту, с добавкой вещества-эталона. Результат взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака.

Для приготовления смесей необходимо применять индивидуальные вещества с чистотой не ниже 98 %.

В качестве эталона с градуировочным коэффициентом, равным единице, принимают гексиловый спирт для спиртов фракции C_5—C_6, октиловый для фракции C_7—C_9, додециловый для фракции C_{10}—C_{13}, тетрадециловый для фракции C_{12}—C_{16}, гексадециловый для фракций C_{10}—C_{18}, C_{10}—C_{20}, C_{16}—C_{21}.

Градуировочные коэффициенты первичных и вторичных спиртов одинаковой молекулярной массы равны.

Градуировочный коэффициент (K_i) для каждой примеси вычисляют по формуле

$$K_i = \frac{S_{эт} \cdot C_i}{S_i \cdot C_{эт}},$$

где S_i и $S_{эт}$ — площади пиков соответственно i-го спирта и вещества-эталона, $мм^2$;

C_i и $C_{эт}$ — массовая доля в искусственной смеси соответственно i-го спирта и вещества-эталона, %.

Площади пиков определяют умножением высоты пика на его ширину, измеренную на половине высоты

$$S_i = h_i \cdot b_i \cdot m_i,$$

где h_i — высота i-го компонента, мм;

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

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

m_i — масштабный коэффициент чувствительности.

Высоту пика измеряют с помощью линейки с точностью до 0,5 мм, ширину с помощью микроскопа или лупы — с точностью до 0,1 мм. Площади пиков можно также измерять с помощью электронного интегратора.

За градуировочный коэффициент для каждой примеси принимают среднее арифметическое пяти-шести образцов, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 5 % относительно средней величины.

Усредненные значения градуировочных коэффициентов корректируются с помощью линейной зависимости $\frac{M_i}{K_i}$ от N_i,

где M_i — молекулярная масса i-го спирта;

K_i — градуировочный коэффициент i-го спирта;

N_i — число атомов углерода в молекуле i-го спирта.

При отсутствии некоторых индивидуальных спиртов градуировочные коэффициенты для них определяют из графика линейной зависимости $\frac{M_i}{K_i}$ от N_i.

2.5. Идентификацию пиков на хроматограмме первичных спиртов проводят добавлением в смесь спиртов метиловых эфиров кислот: во фракцию C_5—C_6 капроновой, во фракцию C_7—C_9 каприловой, во фракцию C_{10}—C_{13} додекановой, во фракции C_{12}—C_{16}, C_{10}—C_{18} пальмитиновой, во фракцию C_{10}—C_{20} стеариновой в объемном соотношении: метиловый эфир кислоты к спиртам 1:10. Допускается для идентификации пиков использовать один из индивидуальных спиртов.

Пик метилового эфира кислоты на хроматограмме располагается между пиками первичных спиртов C_n и C_{n+1}, ближе к C_n. Пик метилового эфира кислоты при расчетах состава не учитывается. Если между пиками спиртов C_n и C_{n+1} на хроматограмме появляются дополнительные пики компонентов, то для их расчета за градуировочный коэффициент принимают градуировочный коэффициент спирта C_{n+1}.

Для промывки микрошприца применяют этиловый эфир.

2.3—2.5. **(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).**

2.6. Идентификацию пиков на хроматограмме вторичных спиртов проводят добавлением к пробе индивидуального вторичного спирта. Если отсутствует индивидуальный вторичный спирт, то идентификацию пиков проводят добавлением к пробе индивидуального

первичного спирта с учетом того, что времена удерживания первичного пика C_n и вторичного C_{n+1} совпадают.

При определении фракционного состава спиртов учитывают все гомологи, содержание которых превышает 0,2 %.

При определении фракционного состава спиртов, полученных при совместном использовании гидрированных бутиловых эфиров жирных кислот и фракции спиртов C_8, выделенных из кубовых остатков бутиловых спиртов, массовую долю дополнительного пика 2-этилгексанола, выходящего между гептанолом и октанолом, следует определять суммарно с октанолом.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Анализируемую пробу спиртов фракций C_{12}—C_{16}, C_{10}—C_{18}, C_{10}—C_{20}, C_{16}—C_{21} растворяют в амиловом спирте, добавляя к 10 объемам анализируемого спирта один объем амилового спирта, и полученный раствор тщательно перемешивают, затем микрошприцем вводят в хроматографическую колонку. Спирты первичные фракций C_5—C_6, C_7—C_9, C_{10}—C_{13} и спирты вторичные фракции C_{10}—C_{20} вводят в колонку без растворителя.

Чувствительность измерителя малых токов выбирают такой, чтобы высота максимальных пиков образца спиртов при заданном объеме пробы была не менее $^2/_3$ ширины диаграммной ленты.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Для расчета состава пробы спиртов применяют метод внутренней нормализации с введением градуировочных коэффициентов.

Массовую долю компонента в смеси (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X_i = \frac{K_i \cdot S_i \cdot 100}{\sum_{i=1}^{n} K_i \cdot S_i},$$

где n — число компонентов в смеси.

Массовую долю компонента вычисляют до первого десятичного знака.

4.2. Точностная характеристика метода. Сходимость

Два результата определений, полученные одним исполнителем, признаются достоверными при доверительной вероятности P=0,95, если расхождения между ними не превышают значений, указанных в таблице.

Массовая доля i-го компонента в смеси, %	Сходимость, %
До 1 включ.	0,2
Св. 1 » 5 »	0,4
» 5 » 10 »	1,0
» 10	2,0

(Измененная редакция, Изм. № 2).

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
Справочное

Ориентировочные значения градуировочных коэффициентов первичных спиртов

Число атомов углерода в молекуле спирта	Градуировочный коэффициент	Интервал концентрации, % масс.
1. Расчет площадей пиков с помощью электронного интегратора		
C_6	1,22	0,42—0,84
C_7	1,11	1,03—1,45
C_8	1,02	2,15—3,15
C_9	0,91	2,71—4,18
C_{10}	0,91	5,05—5,72
C_{11}	0,89	8,07—8,54
C_{12}	0,86	9,45—10,45
C_{13}	0,84	10,34—12,86
C_{14}	0,85	12,58—16,56
C_{15}	0,88	13,29—13,98
C_{16}	1,0	10,21—11,64
C_{17}	1,04	6,25—9,05
C_{18}	1,08	4,12—6,76
C_{19}	1,11	2,69—4,20
C_{20}	1,15	0,87—1,68
2. Расчет площадей пиков вручную		
C_6	1,53	0,42—0,84
C_7	1,43	1,03—1,45
C_8	1,33	2,15—3,15
C_9	1,09	2,71—4,18
C_{10}	0,93	5,05—5,72
C_{11}	0,92	8,07—8,54
C_{12}	0,87	9,45—10,45
C_{13}	0,85	10,34—12,86
C_{14}	0,90	12,58—16,56
C_{15}	0,92	13,29—13,98
C_{16}	1,0	10,21—11,64
C_{17}	1,11	6,25—9,05
C_{18}	1,25	4,12—6,76
C_{19}	1,45	2,69—4,20
C_{20}	1,72	0,87—1,68

Примечание. Условия, в которых получены градуировочные коэффициенты: Хроматограф «Цвет-100»; колонка из нержавеющей стали длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм, заполненная сорбентом: 5 % массовой доли SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS (0,16—0,20 мм). Режим работы термостата колонки: программирование температуры колонки от 75 до 280 °С; скорость программирования температуры — 6 °С/мин. Электронный интегратор фирмы «Perkin Elmer» чувствительностью 32.

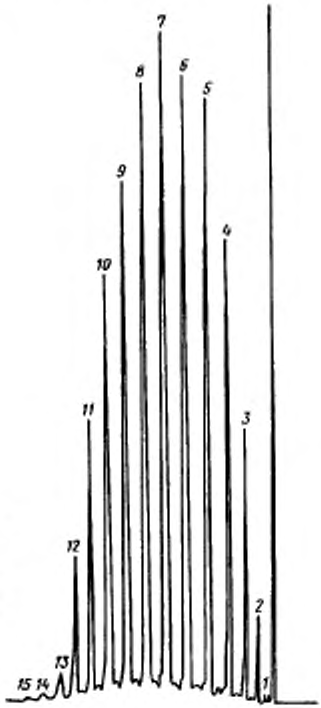
(Измененная редакция, Изм. № 2).

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
Справочное

ХРОМАТОГРАММЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ СПИРТОВ ФРАКЦИЙ (C_{10}—C_{18}, C_{12}—C_{16}, C_{10}—C_{13}, C_7—C_9)

Хроматограмма синтетических первичных жирных спиртов фракции C_{10}—C_{18}

Условия анализа: хроматограф «Цвет-102», пламенно-ионизационный детектор, колонка длиной 1 м, заполненная 5 % силиконовым каучуком SE-30 на хроматоне N-AW-HMDS, температура колонки 125—280 °С, скорость программирования температуры 8 °С/мин, скорость газа-носителя 50 $см^3$/мин.
(Измененная редакция, Изм. № 1).

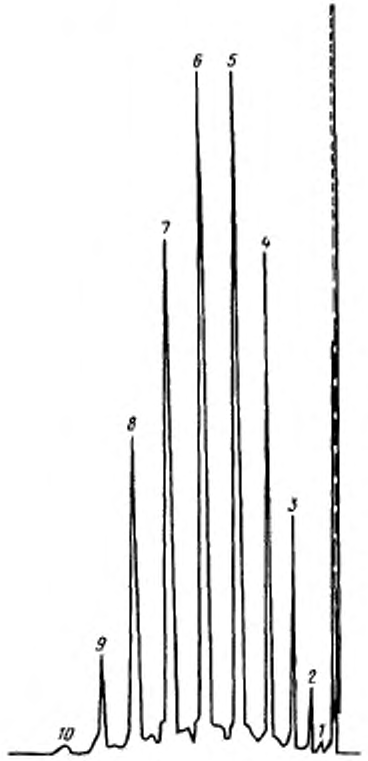


1 — гептиловый; *2* — октиловый; *3* — нониловый; *4* — децило вый; *5* — ундециловый; *6* — додециловый; *7* — тридециловый; *8* — тетрадециловый; *9* — пентадециловый; *10* — гексадециловый; *11* — гептадециловый; *12* — октадециловый; *13* — нонадециловый; *14* — эйкозиловый; *15* — генкозиловый

Черт. 1

Хроматограмма синтетических первичных жирных спиртов фракции C_{12}—C_{16}

Температура колонки 130—280 °С (остальные условия анализа приведены к черт. 1)

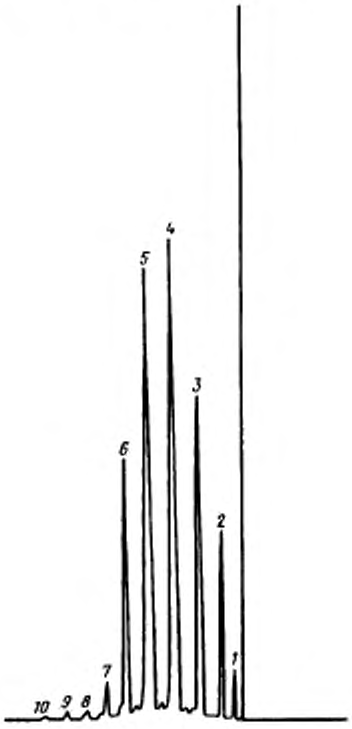


1 — ниониловый; *2* — дециловый; *3* — ундециловый; *4* — додециловый; *5* — тридециловый; *6* — тетрадециловый; *7* — пентадециловый; *8* — гексадециловый; *9* — гептадециловый; *10* — октадециловый

Черт. 2

Хроматограмма синтетических первичных жирных спиртов фракции C_{10}—C_{13}

Температура колонки 125—250 °С (остальные условия приведены к черт. 1)

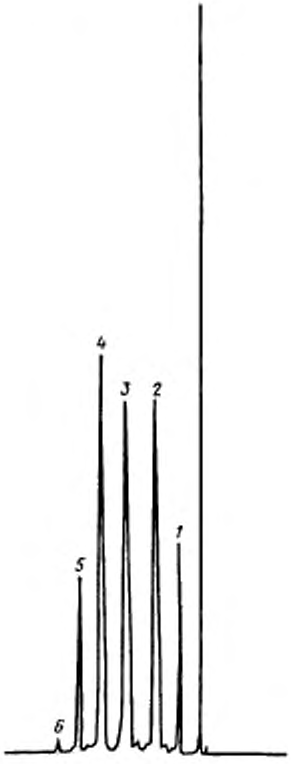


1 — октиловый; *2* — нониловый; *3* — децило вый; *4* — ундециловый; *5* — додециловый; *6* — тридециловый; *7* — тетрадециловый; *8* — пентадециловый; *9* — гексадециловый; *10* — гептадециловый

Черт. 3

Хроматограмма синтетических первичных жирных спиртов фракции C_7—C_9

Температура колонки 50—150 °С (остальные условия анализа приведены к черт. 1)



1 — гексиловый; *2* — гептиловый; *3* — октиловый; *4* — нониловый; *5* — децило вый; *6* — ундециловый

Черт. 4

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН Министерством нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР**

   РАЗРАБОТЧИКИ

   В.И. Бавика, канд. техн. наук; **Л.В. Макарова, Г.А. Тембер**, канд. хим. наук; **В.Н. Иванов**, канд. хим. наук; **В.П. Кудряшова, П.Р. Ничикова**

   ВНЕСЕН Министерством нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР

   Член коллегии **А.И. Лукашов**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 25.02.80 № 875**

3. **ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 2517—85	2.1
ГОСТ 3022—80	1
ГОСТ 5789—78	1
ГОСТ 6613—86	1
ГОСТ 9147—80	1
ГОСТ 9293—74	1
ГОСТ 17435—72	1
ГОСТ 20015—88	1
ГОСТ 25219—87	1
ГОСТ 25336—82	1
ГОСТ 25706—83	1
ТУ 2.833.160	1

5. **Проверен в 1992 г. Ограничение срока действия снято Постановлением Госстандарта от 07.05.92 № 467**

6. **ПЕРЕИЗДАНИЕ (февраль 1997 г.) с Изменениями № 1, 2, утвержденными в мае 1985 г., мае 1992 г. (ИУС 8—85, 8—92)**

Редактор *А.В. Афанасенко*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Т.И. Кононенко*
Компьютерная верстка *Е.Н. Мартемьяновой*

Изд. лиц. №021007 от 10.08.95. Сдано в набор 26.02.97 Подписано в печать 17.03.97.
Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 0,80. Тираж 200 экз. С280. Зак. 208

ИПК Издательство стандартов
107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник"
Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru