ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 70537— 2022

ПРОДУКТЫ ПИРИДИНОВЫЕ КОКСОХИМИЧЕСКИЕ

Газохроматографический метод определения компонентного состава

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2023

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Акционерным обществом «Восточный научно-исследовательский углехимический институт» (АО «ВУХИН»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 395 «Кокс и продукты коксохимии»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 14 декабря 2022 г. № 1483-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 2023

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПРОДУКТЫ ПИРИДИНОВЫЕ КОКСОХИМИЧЕСКИЕ

Газохроматографический метод определения компонентного состава

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

Дата введения — 2024—03—01

1 Область применения

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 %.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.423 Государственная система обеспечения единства измерений. Секундомеры механические. Методы и средства поверки

ГОСТ 12.1.004 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.019 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.1.030 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление

ГОСТ 12.3.002 Система стандартов безопасности труда. Процессы производственные. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.4.021 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 427 Линейки измерительные металлические. Технические условия

ГОСТ 3022 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 3885 Реактивы и особо чистые вещества. Правила приемки, отбор проб, фасовка, упаковка, маркировка, транспортирование и хранение

ГОСТ 5445 Продукты коксования химические. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 9293 (ИСО 2435:73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 17567 Хроматография газовая. Термины и определения

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

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

ГОСТ 29227 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ Р 53228 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования безопасности

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

3.2 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.

3.3 Электробезопасность оборудования должна соответствовать ГОСТ 12.1.019 и ГОСТ 12.1.030.

4 Отбор проб

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

4.2 Пробы очищенного пиридина, пиридина-растворителя и бета-пиколиновой фракции отбирают по ГОСТ 5445.

5 Аппаратура, посуда, реактивы

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

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

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

5.4 Колба Кн-2-25-14/23 по ГОСТ 25336.

5.5 Пипетки 4-2-1 и 4-2-10 по ГОСТ 29227.

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

5.7 Линейка измерительная металлическая по ГОСТ 427 1-го класса.

5.8 Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ Р 53228 с пределом взвешивания не более 200 г, не ниже II класса точности с ценой деления шкалы 0,01 г или другие с аналогичными метрологическими характеристиками.

5.9 Секундомер по ГОСТ 8.423.

5.10 Насадка хроматографическая — инертон AW (0,20—0,25 мм), обработанный последовательно 0,2 % КОН, 1 % апиезона марки α и 3 % ПТЭГС2-21 (политриэтиленгликольсебацинат-21) от массы инертона.

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

5.11 Технический водород марки А по ГОСТ 3022.

5.12 Воздух сжатый для питания приборов.

5.13 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 указанных в настоящем стандарте.

6 Подготовка к испытанию

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

6.2 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.

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

7 Проведение испытания

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

7.2 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.

7.3 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.

7.4 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.

7.5 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 А);

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

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

Относительные градуировочные коэффициенты остальных компонентов анализируемых пиридиновых продуктов могут не определяться.

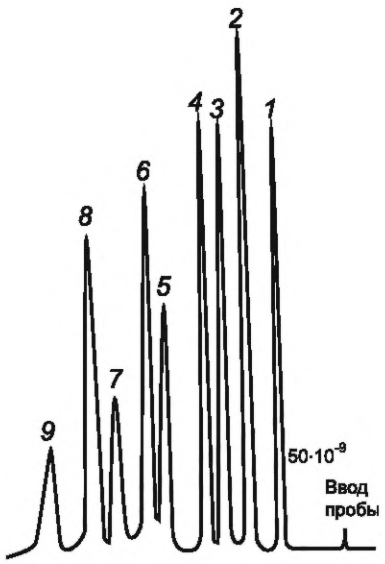
7.7 Относительное время удерживания компонентов пиридиновых продуктов определяется по ГОСТ 17567.

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

Таблица 1 — Относительное время удерживания компонентов синтетической смеси

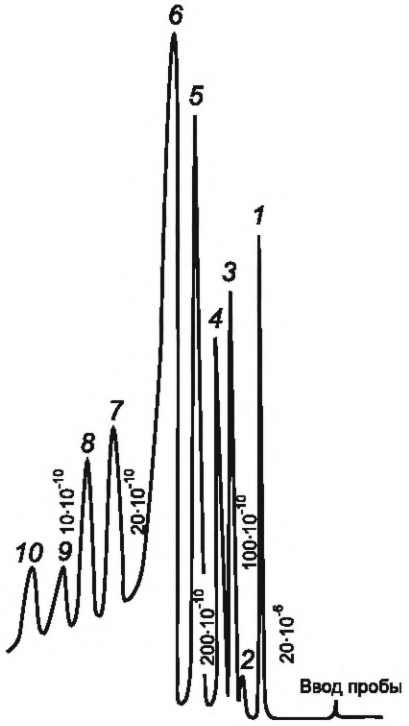
Наименование компонента	Относительное время удерживания
н-Нонан	1,00
Пиридин	1,53
2-Пиколин	1,93
2,6-Лутидин	2,32
3-Пиколин	3,00
4-Пиколин	3,29
2,5-Лутидин	2,95
2,4-Лутидин	4,37
2,4,6-Коллидин	5,21

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



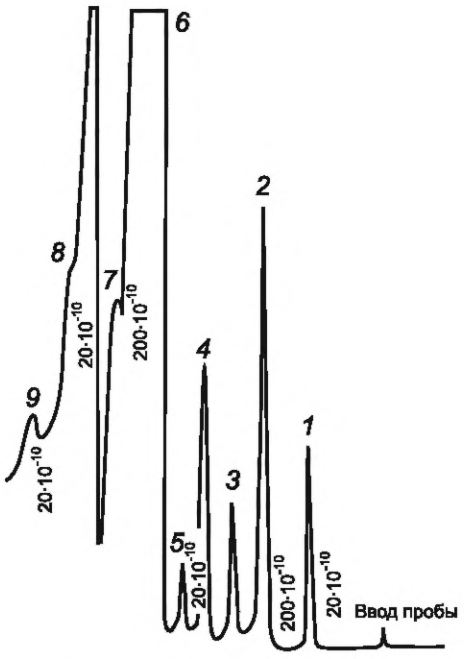
1 — *н*-нонан; *2* — пиридин; *3* — 2-пиколин; *4* — 2,6-лутидин; *5* — 3-пиколин; *6* — 4-пиколин; *7* — 2,5-лутидин; *8* — 2,4-лутидин; *9* — 2,4,6-коллидин

Рисунок 1 — Типовая хроматограмма синтетической смеси пиридиновых продуктов



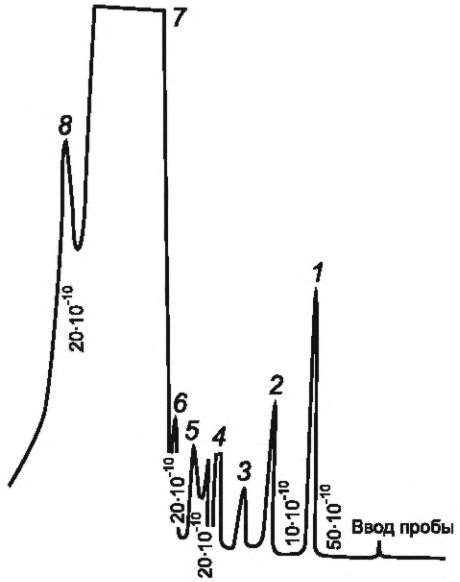
1 — *н*-нонан; *2, 3* — неидентифицированные компоненты; *4* — пиридин; *5* — неидентифицированный компонент; *6* — 2-пиколин; *7* — 3-пиколин; *8* — 4-пиколин; *9* — 2,5-лутидин; 10 — 2,4-лутидин

Рисунок 2 — Типовая хроматограмма чистого 2-пиколина (альфа-пиколина)



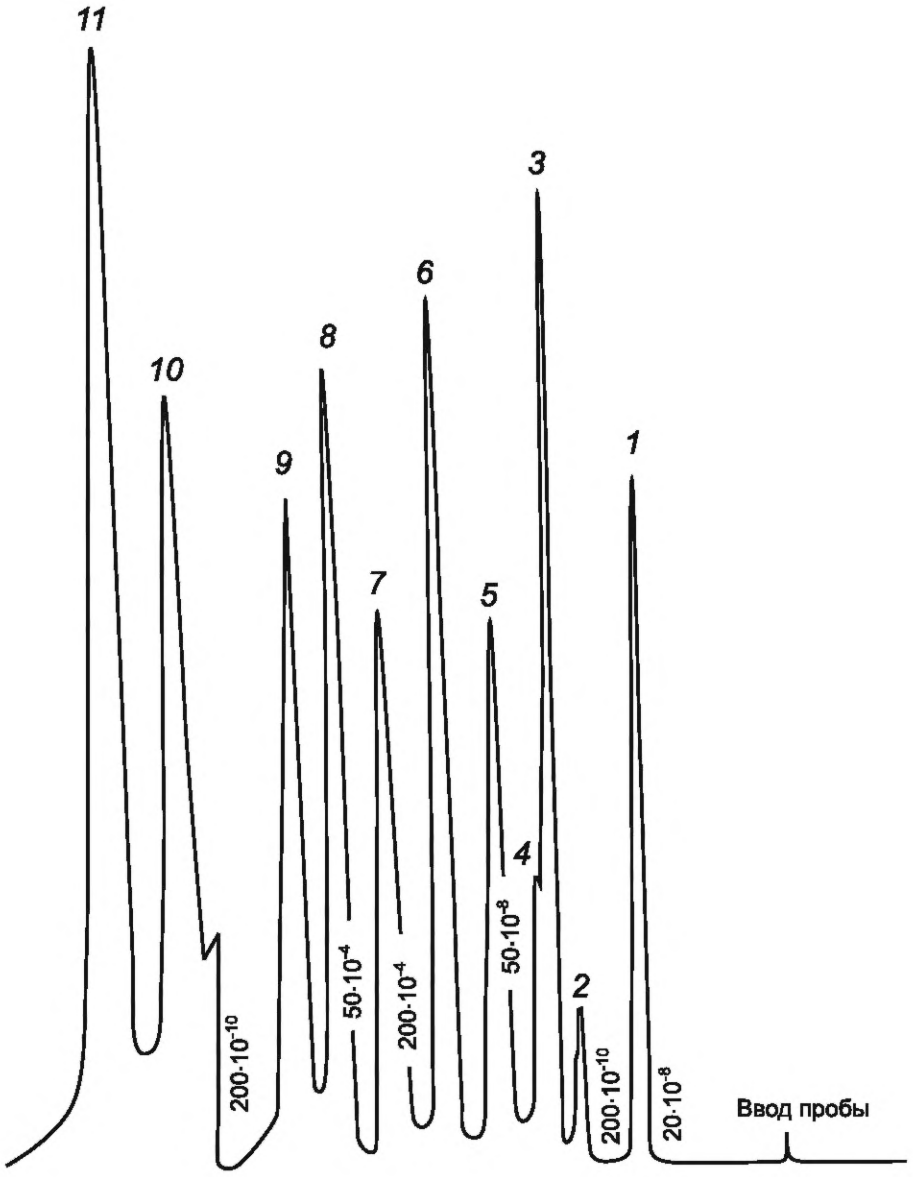
1 — *н*-нонан; *2* — пиридин; *3* — 2-пиколин; *4* — 2,6-лутидин; *5* — 2-этилпиридин; *6* — 3-пиколин; *7* — 4-пиколин; *8* — 2,5-лутидин; *9* — 2,4-лутидин

Рисунок 3 — Типовая хроматограмма чистого 3-пиколина (бета-пиколина)



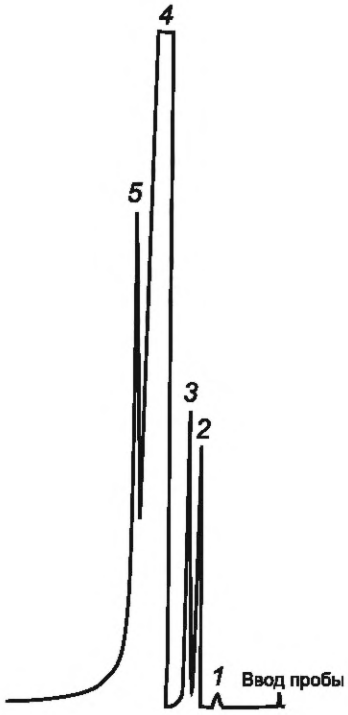
1 — *н*-нонан; *2* — пиридин; *3* — *2*-пиколин; *4* — 2,6-лутидин; *5* — 2-этилпиридин; *6* — 3-пиколин; *7* — 4-пиколин; *8* — 2,4-лутидин

Рисунок 4 — Типовая хроматограмма чистого 4-пиколина (гамма-пиколина)



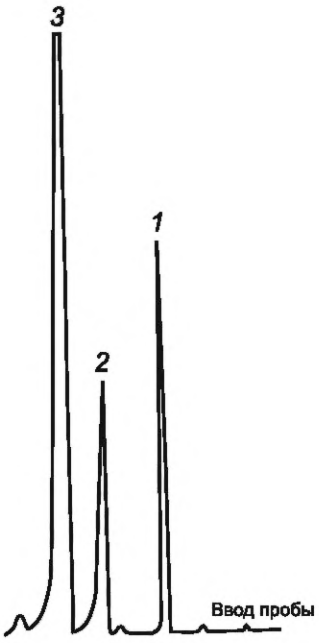
1 — *н*-нонан; *2* — неидентифицированный компонент; *3* — пиридин; *4* — неидентифицированный компонент; *5* — 2-пиколин; *6* — 2,6-лутидин; *7* — 2-этилпиридин; *8* — 3-пиколин; *9* — 4-пиколин; *10* — 2,5-лутидин; *11* — 2,4-лутидин

Рисунок 5 — Типовая хроматограмма бета-пиколиновой фракции



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

Рисунок 6 — Типовая хроматограмма очищенного пиридина



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

Рисунок 7 — Типовая хроматограмма пиридина-растворителя

8 Обработка результатов

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

8.1.1 Для определения состава чистых пиридиновых продуктов на полученных хроматограммах находят площади пиков всех примесей.

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

$$S_i = h \cdot b \cdot M, \quad (1)$$

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.

8.1.2 Массовую долю каждой примеси X_i в процентах вычисляют по формуле

$$X_i = \frac{m_н \cdot S_i \cdot K_i 100}{m_п \cdot S_н}, \quad (2)$$

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.

8.1.3 Массовую долю основного вещества X в процентах вычисляют по формуле

$$X = 100 - \sum X_i, \quad (3)$$

где $\sum X_i$ — сумма массовых долей всех примесей анализируемого продукта, %.

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

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

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

Массовую долю каждого компонента X_i в процентах вычисляют по формуле

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

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

$\sum S_i$ — сумма площадей пиков всех компонентов анализируемого продукта, мм^2;

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

8.3 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 таблице 2.

Таблица 2 — Абсолютные допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений

Массовая доля компонента, %	Допускаемое расхождение, % (абс.)
От 0,10 до 0,30	0,05
Св. 0,3 до 1,0	0,10
Св. 1,0 до 3,0	0,20

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 таблице 3.

Таблица 3 — Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений

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 таблице 2.

Приложение А
(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

$$R = \frac{\Delta l}{b_1 + b_2}, \quad (A.1)$$

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 Б
(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 $K_{ас}$ вычисляют по формуле

$$K_{ас} = \frac{b_{ф}}{b_{т}}, \quad (Б.1)$$

где $b_{ф}$ — ширина фронта на половине высоты пика, мм;

$b_{т}$ — ширина тыла на половине высоты пика (см. рисунок Б.1), мм.

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

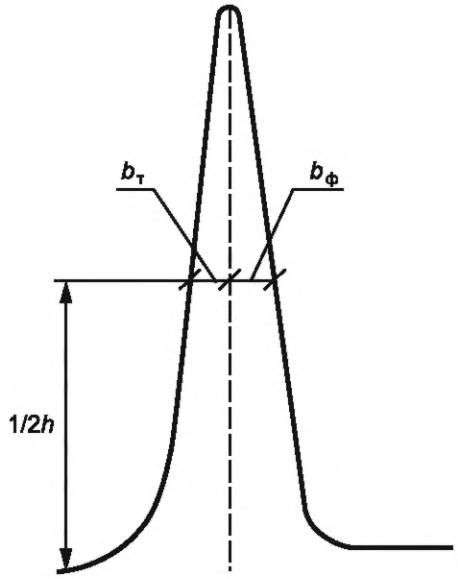


Рисунок Б.1 — Типовая хроматограмма асимметричного пика 4-пиколина

Приложение В
(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

$$K = \frac{S_н \cdot m_п}{S_п \cdot m_н}, \quad (В.1)$$

где $S_н$, $S_п$ — площади пиков соответственно *н*-нонана и пиридина, мм^2;

$m_н$, $m_п$ — 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, а также перед началом анализа после длительного перерыва в работе.

УДК 662.749:543.544:006.354 ОКС 71.080.15

Ключевые слова: газохроматографический метод, 2-пиколин, 3-пиколин, 4-пиколин, пиридин-растворитель, бета-пиколиновая фракция

Редактор *Т.И. Магала*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *О.В. Лазарева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 15.12.2022. Подписано в печать 11.01.2023. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,48.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «Институт стандартизации»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru