

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

ПРОДУКТЫ ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

ГОСТ 21533—76

Издание официальное

БЗ 11—96

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 634.0.86.001.4:006.354 Группа Л49

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ПРОДУКТЫ ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ

Газохроматографический метод анализа

ГОСТ 21533—76

Wood chemical products. Method of test by gas chromatography

ОКСТУ 2409

Дата введения 01.01.77

Настоящий стандарт распространяется на лесохимические продукты и устанавливает газохроматографический метод определения в них массовой доли основного вещества и примесей.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И ПОСУДА

1.1. Для проведения анализа применяют следующую аппаратуру, реактивы и посуду: хроматограф газовый с детектором по теплопроводности с чувствительностью по пропану в гелии не менее $1 \cdot 10^{-2}$ % по объему или детектором ионизации в пламени с чувствительностью по пропану не менее $1 \cdot 10^{-6}$ % по объему:

носители твердые: хроматон N, хроматон N-AW или диатомитовый кирпич теплоизоляционный по ГОСТ 2694 размером частиц 0,15—0,2; 0,2—0,25 или 0,25—0,32 мм, для анализа скипидара и камфена может быть использован также сферохром-1 с тем же размером частиц;

сорбент полисорб-1, размер зерен 0,10—0,25 мм;

фазы жидкие неподвижные: трикрезилфосфат, смесь полиэтиленгликоля 400 с апиезоном L или апиезоном N, взятых в соотношении 2:3 или 3:2;

Издание официальное Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1976
© ИПК Издательство стандартов, 1997
Переиздание с Изменениями

газы-носители: гелий технический при использовании детектора по теплопроводности;

азот газообразный технический по ГОСТ 9293 при использовании детектора ионизации в пламени;

водород технический марки А по ГОСТ 3022 для питания детектора ионизации в пламени;

вещества-эталоны: толуол по ГОСТ 5789, ч.д.а. для анализа этилацетата;

ундекан, хроматографически чистый, для анализа бутилацетата;

растворители: ацетон по ГОСТ 2603, ч. или ч.д.а. хлороформ;

бутилацетат по ГОСТ 22300, ч., или бутилацетат технический по ГОСТ 8981, марка А;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709;

кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1 и концентрированная;

натрий углекислый по ГОСТ 83, раствор с массовой долей 5 %;

этилацетат по ГОСТ 22300, ч. или этилацетат технический по ГОСТ 8981, марка А;

бумага универсальная индикаторная;

баня водяная;

печь муфельная, обеспечивающая температуру нагрева до 950—1000 °С, с термопарой типа ТПП или милливольтметром по ГОСТ 9736;

шкаф сушильный, обеспечивающий температуру нагрева до 200 °С;

набор сит «физприбор»;

насос водоструйный по ГОСТ 25336;

стекловата или металлическая сетка;

колба коническая Кн-2—500—40(50) по ГОСТ 25336;

колба коническая Кн-1—50—14/23(19/23; 24/29) по ГОСТ 25336 или стаканчик для взвешивания по ГОСТ 25336 или герметично закрывающаяся склянка;

колба перегонная по ГОСТ 25336, вместимостью 250 $см^3$;

кран соединительный стеклянный по ГОСТ 7995, трехходовой;

микрошприц вместимостью 10 $мм^3$;

пипетка 6(7)—2—10 по ГОСТ 20292;

стакан В(II)-1(2)—100 (250) ТХС по ГОСТ 25336;

чашка выпарительная 5 по ГОСТ 9147;

линейка измерительная металлическая по ГОСТ 427;

лупа измерительная общего назначения по ГОСТ 25706 с десятикратным увеличением или микроскоп отсчетный с аналогичным увеличением;

интегратор электронный;

весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Допускается применять другие средства измерения с метрологическими характеристиками и оборудование с техническими характеристиками не хуже, а также реактивы по качеству не ниже указанных в настоящем стандарте;

полидиэтиленгликольсукцинат (ПДЭГС);

канифоль живичная;

кислота маргариновая, ч., или кислота стеариновая по ГОСТ 9419, ч.д.а.;

бензол по ГОСТ 5955, ч. или х.ч.;

спирт этиловый по ГОСТ 18300;

тетраметиламмония гидроокись, раствор с массовой долей 3 или 10 %;

хроматон N-AW-DMCS или инертон AW-DMCS, размер зерен 0,16—0,20 мм или 0,20—0,25 мм;

фенолфталеин, водно-спиртовой раствор 3:7 с массовой долей 0,1 %;

цилиндр по ГОСТ 1770 вместимостью 25 $см^3$;

воронка делительная типа ВД по ГОСТ 25336 вместимостью 100 или 250 $см^3$;

бюретка вместимостью 10 или 25 $см^3$;

колба с тубусом по ГОСТ 25336 исполнения 1, 2 вместимостью 500 $см^3$;

воронка Бюхнера по ГОСТ 9147 № 3 или 4;

фильтры обеззоленные «синяя лента».

(Измененная редакция, Изм. № 4).

2. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

2.1. Приготовление насадки

Необходимое для заполнения колонки количество твердого носителя взвешивают (результат записывают с точностью до четвертого десятичного знака) и помещают в перегонную колбу, соединенную с водоструйным насосом через трехходовой кран. Необходимое количество неподвижной жидкой фазы, указанное в соответствующих разделах настоящего стандарта, взвешивают (результат записывают с точностью до четвертого десятичного знака), растворяют в соответствующем растворителе и переносят в ту же перегонную колбу. Объем растворителя должен быть таким, чтобы весь твердый носитель был

покрыт раствором жидкой фазы. Перегонную колбу погружают в водяную баню, нагретую до (50±10) °С, и при разрежении $4 \cdot 10^4$—$5 \cdot 10^4$ Па (300—400 мм рт.ст.) испаряют растворитель до сухого состояния насадки, осторожно встряхивая содержимое. После этого насадку высушивают в сушильном шкафу при (100±5) °С в течение 2—3 ч.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2.2. Подготовка диатомитового кирпича

При применении в качестве твердого носителя диатомитового кирпича перед нанесением на него неподвижной жидкой фазы в зависимости от природы анализируемых веществ его предварительно обрабатывают соответствующим образом.

Для разделения кислородосодержащих соединений алифатического ряда (этилацетата и бутилацетата) около 200 г раздробленного и просеянного диатомитового кирпича помещают в коническую колбу вместимостью 500 $см^3$ и отмывают водой от пыли до тех пор, пока вода не станет прозрачной, затем доливают раствор соляной кислоты, разбавленной 1:1, полностью покрывая диатомитовый кирпич, и кипятят в течение 6—8 ч, периодически сливая отработанную кислоту и заливая свежие порции такого же объема. Кислоту меняют четыре-пять раз. Затем обработанный кирпич промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по индикаторной бумаге, высушивают в сушильном шкафу при 150—200 °С и в течение 5—6 ч прокаливают в муфельной печи при 900—1000 °С.

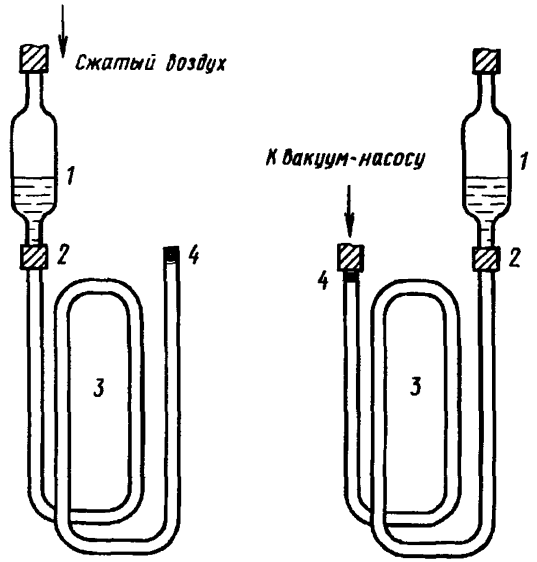
Для разделения соединений терпенового ряда диатомитовый кирпич готовят, как указано выше, при этом перед высушиванием его заливают раствором углекислого натрия до полного смачивания твердого носителя, избыток раствора сливают, а обработанный кирпич сначала высушивают при 150—200 °С, а затем прокаливают в муфельной печи при 800 °С в течение 3 ч.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 4).

2.3. Заполнение хроматографических колонок

V-образные колонки, предварительно промытые органическими растворителями, заполняют через воронку приготовленной насадкой при постукивании по колонке деревянной палочкой, концы колонки после заполнения закрывают тампонами из стеклянной ваты или металлической сеткой.

Спиральные или W-образные колонки заполняют насадкой при помощи сжатого воздуха или вакуумного насоса, как показано на черт. 1.



1 — стеклянный сосуд для заполнения колонки насадкой; *2* — переходный шланг; *3* — хроматографическая колонка; *4* — уплотнение из стекловаты

Черт. 1

Заполненную колонку закрепляют в термостате хроматографа и, не присоединяя к детектору, продувают газом-носителем со скоростью 5—10 $см^3$/мин при температуре на 5—10 °С ниже максимальной рабочей температуры неподвижной жидкой фазы в течение 20—30 ч. Затем колонку подключают к детектору и устанавливают стабильную нулевую линию при максимальной чувствительности прибора.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).

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

2.5. Градуировка прибора

Градуировку прибора проводят по искусственным смесям. Их готовят из анализируемого компонента и вещества-эталона, взятых в соотношении 1:1, 2:1, 3:1. Анализируемый компонент и эталон взвешивают (результат записывают с точностью до четвертого десятичного знака) в плотно закрытой конической колбе вместимостью 50 $см^3$.

Каждую искусственную смесь хроматографируют не менее пяти раз.

При использовании метода внутренней нормализации в качестве вещества-эталона используют один из компонентов анализируемого продукта. Относительный поправочный коэффициент (K_i) для каждого определяемого компонента вычисляют по формуле

$$K_i = \frac{S_{эт} \cdot m_i}{S_i \cdot m_{эт}},$$

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

$S_{эт}$ — площадь пика вещества-эталона, мм^2;

m_i — масса определяемого компонента, г;

$m_{эт}$ — масса вещества-эталона, г.

Поправочный коэффициент вещества-эталона равен единице.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.6. Построение градуировочных графиков или нахождение градуировочных коэффициентов для определения массовой доли воды в этилацетате и бутилацетате.

Для построения градуировочных графиков готовят не менее десяти градуировочных смесей с точно известной массовой долей добавленной воды. Массовую долю воды изменяют в пределах 0,01—0,20 % массы пробы.

Смесь готовят в стаканчике для взвешивания в следующей последовательности: взвешивают пустой стаканчик, помещают в него микрошприцем 1—20 мм^3 воды, снова взвешивают, добавляют из пипетки 10 см^3 бутилацетата или этилацетата и снова взвешивают (результаты записывают до четвертого десятичного знака).

Исходный бутилацетат или этилацетат и градуировочные смеси хроматографируют при условиях, изложенных в п. 5.5.2. Исходный продукт и каждую смесь хроматографируют не менее шести раз.

Находят среднее арифметическое значение высоты пика воды в исходном продукте и исходных смесях и строят градуировочный график в координатах: разность средних высот пиков в миллиметрах в исходном продукте и градуировочных массах — массовая доля добавленной воды в процентах.

Допускается определять градуировочный коэффициент (K) по формуле

$$K = \frac{1}{n} \sum_{1}^{n} \frac{m}{h},$$

где n — количество градуировочных смесей;

m — массовая доля воды, добавленной в градуировочную смесь, %;

h — средняя разность между высотой пика воды в градуировочной смеси и исходном продукте, мм.

Градуировочные графики или градуировочные коэффициенты проверяют один раз в два месяца и при замене хроматографических колонок.

(Введен дополнительно, Изм. № 3).

3. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ПРОВЕДЕНИЮ АНАЛИЗА

3.1. Пуск и вывод прибора на рабочий режим проводят в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

Режим работы хроматографа указан в соответствующих разделах настоящего стандарта.

3.2. Пробы жидких продуктов вводят в хроматограф непосредственно, а твердых — предварительно растворив в соответствующем растворителе.

При определении примесей методом внутреннего эталона к пробе анализируемого продукта добавляют вещество-эталон. Анализируемый продукт и вещество-эталон взвешивают (результат записывают с точностью до четвертого десятичного знака) в плотно закрытой конической колбе вместимостью 50 см^3.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.3. Пробу анализируемого продукта вводят в колонку при помощи микрошприца через головку испарителя, прокалывая резиновую мембрану, иглу вводят на полную длину и быстро впрыскивают пробу.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю каждого компонента анализируемого продукта, определяемого методом внутреннего эталона, (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{S_i \cdot K_i \cdot m_{эт} \cdot 100}{S_{эт} \cdot m},$$

где m — масса пробы, г;

$m_{эт}$ — масса вещества-эталона, г;

S_i — площадь пика определяемого компонента, мм^2;

$S_{эт}$ — площадь пика вещества-эталона, мм^2;

K_i — относительный поправочный коэффициент определяемого компонента.

4.2. Массовую долю каждого компонента анализируемого продукта, определяемого методом внутренней нормализации, (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{S_i \cdot K_i \cdot 100}{\Sigma S_i \cdot K_i},$$

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

K_i — относительный поправочный коэффициент определяемого компонента;

$\Sigma S_i \cdot K_i$ — сумма произведений площадей пиков на соответствующие поправочные коэффициенты всех компонентов анализируемого продукта, мм^2.

4.1, 4.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

4.2а. Массовую долю воды (X_2) в процентах в бутилацетате или этилацетате вычисляют по градуировочному графику, измерив высоту пика воды, или по формуле

$$X_2 = K \cdot h,$$

где K — градуировочный коэффициент;

h — высота пика, мм.

(Введен дополнительно, Изм. № 3).

4.3. Площадь пика каждого компонента анализируемого продукта (S_i) в квадратных миллиметрах вычисляют по формуле

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

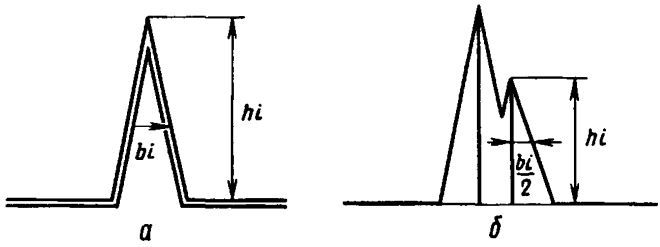
где h_i — высота пика, мм;

b_i — ширина пика, измеренная на половине его высоты, мм;

M_i — масштаб записи сигнала пика.

В расчет принимают ширину линии, очерчивающей пик (черт. 2,*а*).

При неполном разделении пиков (черт. 2,*б*) за ширину пика принимают удвоенную полуширину пика $\frac{b_i}{2}$, которая измеряется на половине высоты.



Черт. 2

Площади пиков могут быть измерены в единицах счета интегратора.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

5. ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНОГО ВЕЩЕСТВА И ПРИМЕСЕЙ В ТЕХНИЧЕСКОМ ЭТИЛАЦЕТАТЕ И БУТИЛАЦЕТАТЕ

5.1. Сущность метода заключается в газохроматографическом разделении продуктов в насадочной колонке и расчете массовой доли компонентов методом внутреннего эталона. Метод позволяет определять массовую долю компонентов до 0,05 %.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

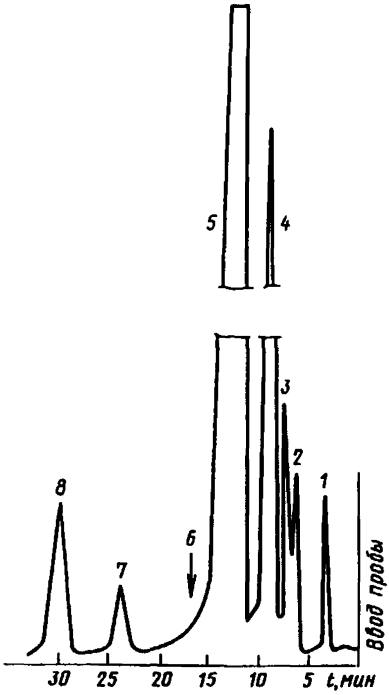
5.2. Трикрезилфосфат наносят на твердый носитель в виде раствора в ацетоне.

5.3. Хроматограммы снимают при следующем режиме:

	для этилацетата	для бутилацетата
Количество трикрезилфосфата от массы твердого носителя, %	20	20—25
Длина колонки, м	2	2
Внутренний диаметр колонки, мм	3—4	3—4
Температура термостата колонки, °С	65—70	88
Температура испарителя, °С	100—125	150—200
Расход гелия или азота, $см^3$/мин	20—40	25—40
Чувствительность потенциометра при использовании детектора по теплопроводности, мВ, не более	5	5
Масса навески анализируемого продукта, г	1—2	1—2
Количество внутреннего эталона от массы навески, %	1,5—2	1,5—2
Объем пробы, вводимой в хроматограф, $мм^3$	0,5—5	0,5—5
Продолжительность одного определения, мин	25—35	25—35

Типовые хроматограммы технического этилацетата и бутилацетата показаны на черт. 3 и 4.

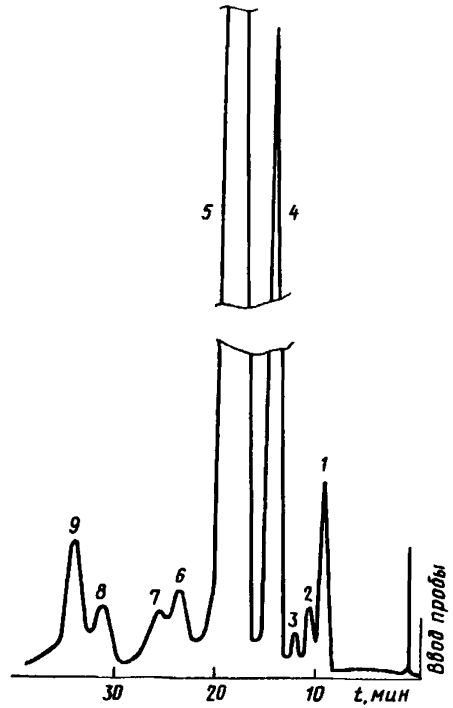
Типовая хроматограмма технического этилацетата



1 — диэтиловый эфир; *2* — этилформиат; *3* — метилацетат; *4* — этиловый спирт; *5* — этилацетат; *6* — метилпропионат; *7* — этилпропионат; *8* — толуол (внутренний эталон)

Черт. 3

Типовая хроматограмма технического бутилацетата



1 — пропилацетат; *2* — бутилформиат; *3* — изобутилацетат; *4* — бутиловый спирт; *5* — бутилацетат; *6* — неидентифицированный компонент; *7* — изоамилацетат; *8* — бутилпропионат; *9* — ундекан (внутренний эталон)

Черт. 4

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

5.4. Обработку результатов анализа проводят в соответствии с разд. 4. При использовании детектора по теплопроводности относительные поправочные коэффициенты вычисляют только для этило-

вого и бутилового спирта, для остальных компонентов они равны единице. При использовании детектора ионизации в пламени относительные поправочные коэффициенты вычисляют для всех компонентов пробы. Массовую долю основного вещества определяют, вычитая из 100 % сумму примесей в процентах.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений. Допускаемые абсолютные расхождения между параллельными определениями при доверительной вероятности P=0,95 и допускаемые абсолютные расхождения между среднеарифметическими значениями параллельных определений, проведенных в разных лабораториях, указаны в табл. 1.

Таблица 1

Марка продукта	Массовая доля примесей, %	Допускаемые абсолютные расхождения между параллельными определениями, %				Допускаемые абсолютные расхождения между среднеарифметическими значениями параллельных определений, проведенных в разных лабораториях, %			
		Этилацетат		Бутилацетат		Этилацетат		Бутилацетат	
		для суммы примесей*	для этилового спирта	для суммы примесей*	для бутилового спирта	для суммы примесей*	для этилового спирта	для суммы примесей*	для бутилового спирта
А	1—2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,4	0,2	0,3	0,2
Б	2—8	0,6	0,5	0,6	0,5	1,1	0,9	1,1	0,9

*Включая этиловый и бутиловый спирт.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

5.5. Определение массовой доли воды

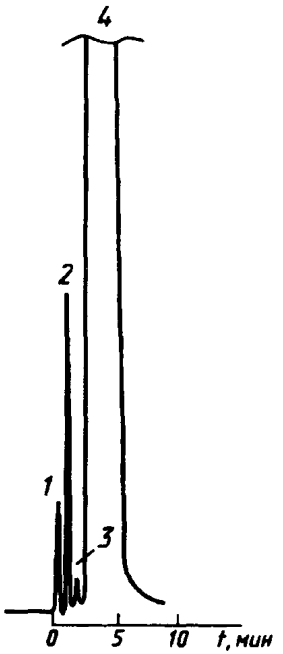
5.5.1. Сущность метода заключается в газохроматографическом определении воды в колонке с полимерным сорбентом — полисорбом-1, и расчете ее массовой доли методом абсолютной градуировки.

5.5.2. Хроматограммы снимают при следующем режиме:

	Для бутилацетата	Для этилацетата
Длина колонки из стекла или нержавеющей стали, м	1—2	1—2
Внутренний диаметр колонки, мм	3	3

	Для бутилацетата	Для этилацетата
Температура термостата колонки, °С	170—180	100—130
Температура испарителя, °С	180—200	150—170
Температура детектора, °С	100	100
Расход гелия, $см^3$/мин	20—90	20—90
Объем пробы, вводимой в хроматограф, $мм^3$	5—10	5—10
Продолжительность одного определения, мин	7—10	7—10

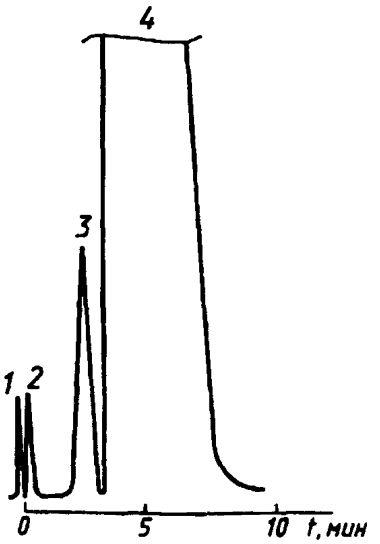
Типовая хроматограмма технического этилацетата в колонке с полисорбом-1



1 — воздух; *2* — вода; *3* — этиловый спирт; *4* — этилацетат

Черт. 3а

Типовая хроматограмма технического бутилацетата в колонке с полисорбом-1



1 — воздух; *2* — вода; *3* — бутиловый спирт; *4* — бутилацетат

Черт.4а

Допускается использовать другой газ-носитель, обеспечивающий определение массовой доли воды не менее 0,01 %.

Микрошприцем отбирают 5—10 мм^3 пробы (объем постоянный) и снимают две хроматограммы.

Типовые хроматограммы технического этилацетата и бутилацетата в колонке с полисорбом-1 показаны на черт. 3а и 4а.

5.5.3. Обработку результатов анализа проводят в соответствии с п. 4.2а

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допустимые абсолютные расхождения между которыми при доверительной вероятности P=0,95 не должны превышать 0,01 %.

5.5—5.5.3. **(Введены дополнительно, Изм. № 3).**

6. ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА СКИПИДАРА

6.1. Сущность метода заключается в газохроматографическом разделении терпеновых углеводородов в насадочной колонке и расчете массовой доли компонентов методом внутренней нормализации.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

6.2. Перед нанесением неподвижной жидкой фазы на твердый носитель с помощью индикаторной бумаги проверяют pH водной вытяжки трикрезилфосфата. Если pH ниже 7, трикрезилфосфат растворяют в хлороформе, нейтрализуют его раствором углекислого натрия, промывают дистиллированной водой до pH 7 и хлороформ отгоняют.

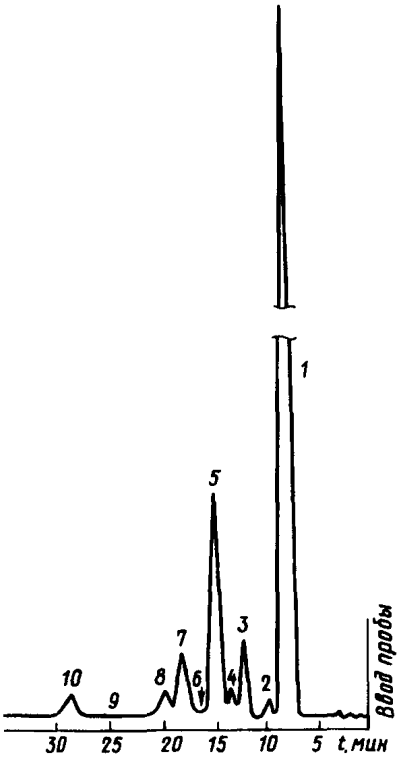
Нейтрализованный трикрезилфосфат наносят на твердый носитель в виде раствора в ацетоне.

6.3. Хроматограммы снимают при следующем режиме:

количество трикрезилфосфата от массы твердого носителя, %	20
длина колонки, м	3
внутренний диаметр колонки, мм	3—4
температура термостата колонки, °С	106
температура испарителя, °С	150—200
расход гелия или азота, см^3/мин	40—80
объем пробы, вводимой в хроматограф, мм^3	0,5—4
чувствительность потенциометра при использовании детектора по теплопроводности, мВ, не более	5
продолжительность одного определения, мин	25—35

Типовые хроматограммы живичного, сульфатного, экстракционного и сухоперегонного скипидаров показаны на черт. 5—7.

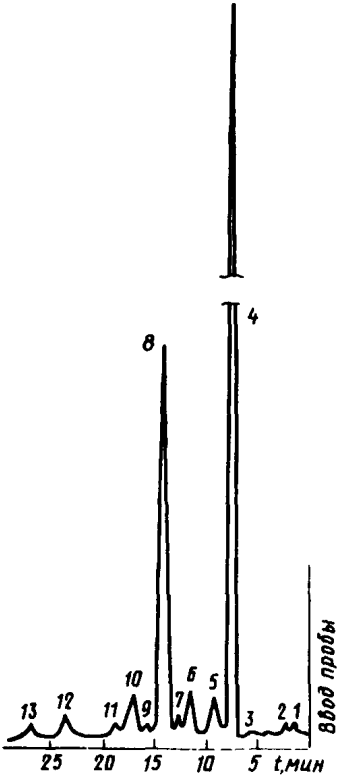
Типовая хроматограмма живичного скипидара (масла терпентинного) и очищенного сульфатного скипидара



1 — α-пинен; *2* — камфен; *3* — β-пинен; *4* — β-мирцен; *5* — Δ^3-карен; *6* — α-терпинен; *7* — дипентен; *8* — β-фелландрен; *9* — *п*-цимол+ γ-терпинен; *10* — терпинолен

Черт. 5

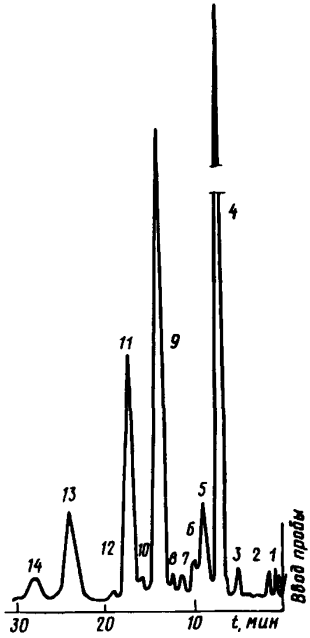
Типовая хроматограмма экстракционного скипидара



1, 2, 3 — компоненты бензина; *4* — α-пинен; *5* — камфен; *6* — β-пинен; *7* — β-мирцен; *8* — Δ^3-карен; *9* — α-терпинен; *10* — дипентен; *11* — β-фелландрен; *12* — *п*-цимол+ γ-терпинен; *13* — терпинолен

Черт. 6

Типовая хроматограмма сухоперегонного скипидара



1, 2, 3, 6 — неидентифицированные компоненты; *4* — α-пинен; *5* — камфен; *7* — β-пинен; *8* — β-мирцен; *9* — Δ^3-карен; *10* — α-терпинен; *11* — дипентен; *12* — β-фелландрен; *13* — *п*-цимол + γ-терпинен; *14* — терпинолен

Черт. 7

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

6.4. Обработку результатов анализа проводят в соответствии с разд. 4 без введения поправочных коэффициентов, которые равны единице.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений. Допускаемые абсолютные расхождения

между параллельными определениями при доверительной вероятности $P = 0,95$, а также допускаемые абсолютные расхождения между среднеарифметическими значениями параллельных определений, проверенных в разных лабораториях, указаны в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля компонентов, %	Допускаемые абсолютные расхождения между параллельными определениями, %	Допускаемые абсолютные расхождения между среднеарифметическими значениями параллельных определений, проверенных в разных лабораториях, %
От 1 до 3	0,6	0,7
Св. 3 » 10	1,0	1,2
» 10 » 40	1,3	1,5
» 40 » 80	1,8	2,1

Для определения массовой доли α- и β-пинена, полученный при расчете хроматограмм результат умножают на коэффициент K, учитывающий массовую долю нелетучего остатка.

Коэффициент K вычисляют по формуле

$$K = \frac{100 - X}{100},$$

где X — массовая доля нелетучего остатка, %.

При отсутствии данных о массовой доле нелетучего остатка коэффициент K для живичного и сухоперегонного скипидара принимают равным 0,98; для очищенного сульфатного скипидара — 0,99; для экстракционного скипидара — 0,965.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2, 3).

7. ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНОГО ВЕЩЕСТВА И ПРИМЕСЕЙ В ТЕХНИЧЕСКОМ КАМФЕНЕ

7.1. Сущность метода заключается в газохроматографическом разделении терпеновых углеводородов в насадочной колонке и расчете содержания компонентов методом внутренней нормализации.

7.2. Подготовку неподвижной жидкой фазы проводят по п. 6.2.

7.3. Хроматограммы снимают при следующем режиме:

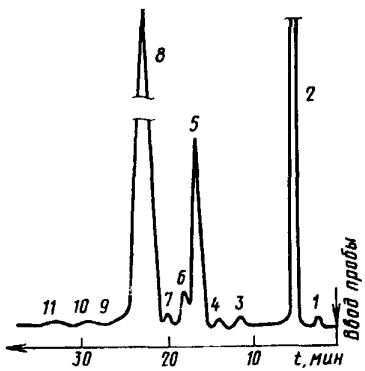
количество трикрезилфосфата от массы твердого носителя, %	20
длина колонки, м	3
внутренний диаметр колонки, мм	3—4
температура термостата колонки, °С	84
температура испарителя, °С	150—200
расход гелия или азота, $см^3$/мин	40—80
объем пробы, вводимой в хроматограф, $мм^3$	1—5
чувствительность потенциометра при использовании детектора по теплопроводности, мВ, не более	5
продолжительность одного определения, мин	25—35.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

7.4. Пробу камфена вводят в хроматограф в виде раствора в ацетоне с массовой долей 50 %. Типовая хроматограмма технического камфена показана на черт. 8.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

Типовая хроматограмма технического камфена



1 — воздуха; *2* — ацетон; *3* — циклофенхен; *4* — ε-фенхен + γ-фенхен+борнилен; *5* — трициклен; *6* — α-пинен; *7* — α-фенхен+ β-фенхен; *8* — камфен; *9* — β-пинен+неидентифицированный компонент; *10* — β-мирцен; *11* — Δ^3-карен

Черт. 8

7.5. Обработку результатов анализа проводят в соответствии с разд. 4 без введения относительных поправочных коэффициентов, равных единице. За результаты анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые абсолютные расхождения между которыми при доверительной вероятности P = 0,95 не должны превышать: для суммы камфена и трициклена — 2,0 %, для суммы примесей — 1,0 %.

Допускаемые абсолютные расхождения между среднеарифметическими значениями параллельных определений, проведенных в разных лабораториях, не должны превышать: для суммы камфена и трициклена — 2,0 %, для суммы примесей — 1,7 %.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2, 3).

8. ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНОГО ВЕЩЕСТВА И ПРИМЕСЕЙ В ТЕХНИЧЕСКОЙ КАМФАРЕ

8.1. Сущность метода заключается в газохроматографическом разделении продукта в насадочной колонке и расчете содержания компонентов методом внутренней нормализации.

8.2. Смесь полиэтиленгликоля 4000 с апиезоном *L* или апиезоном *N* наносят на твердый носитель в виде раствора в хлороформе.

8.3. Хроматограммы снимают при следующем режиме:

количество смеси полиэтиленгликоля 4000 с апиезоном *L* или апиезоном *N* от массы твердого носителя, %	25
длина колонки, м	2—3
внутренний диаметр, мм	3—4
температура термостата колонки, °С	130
температура испарителя, °С	200—250
расход гелия или азота, $см^3$/мин	40—80
чувствительность потенциометра при использовании детектора по теплопроводности, мВ, не более	5
объем пробы, вводимой в хроматограф, $мм^3$	2—10
продолжительность одного определения, мин	25—35.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

8.4. Пробу камфары вводят в хроматограф в виде раствора в ацетоне с массовой долей 50 %. Типовая хроматограмма технической камфары показана на черт. 9.

(Измененная редакция, Изм. № 3, 4).

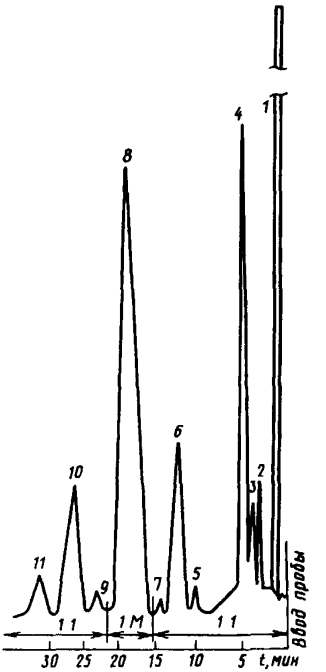
8.5. Обработку результатов анализа проводят в соответствии с разд. 4 без введения относительных поправочных коэффициентов, равных единице, вычитая из 100 % содержание воды в анализируемом продукте, определенное по ГОСТ 16399 (в качестве растворителя применяют толуол по ГОСТ 5789, толуол каменноугольный или сланцевый по ГОСТ 9880 или ксилол каменноугольный по ГОСТ 9949), в процентах. За результаты анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые абсолютные расхождения между которыми при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должны превышать:

для камфары — 1,3 %,

для примесей с концентрацией 0,2—0,9 % — 0,2 %,

для примесей с концентрацией 1—5 % — 0,5 %.

Типовая хроматограмма технической камфары



1 — ацетон, *2* — трициклен, *3* — камфен, *4* — изокамфан, *5* — фенхон, *6* — изофенхон, *7* и 9 — неидентифицированные компоненты, *8* — камфара, *10* — изокамфан-5-он+изоборнеол, *11* — борнеол

Черт 9

Допускаемые абсолютные расхождения между среднеарифметическими значениями параллельных определений, проведенных в разных лабораториях, не должны превышать:

для камфары — 1,3 %,

для примесей с концентрацией 0,2—0,9 % — 0,2 %,

для примесей с концентрацией 1—5 % — 0,7 %.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).

9. ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ В КАНИФОЛИ

9.1. Метод заключается в газохроматографическом определении массовой доли смоляных кислот в различных видах канифоли методом внутреннего стандарта. Смоляные кислоты анализируют в виде метиловых эфиров, полученных при терморазпаде их тетраметиламмониевых солей в испарителе хроматографа при температуре 280—300 °С. Вещества нейтрального характера, мешающие определению смоляных кислот, предварительно экстрагируют бензолом из водно-спиртового раствора солей тетраметиламмония.

9.2. Подготовка к анализу

9.2.1. Приготовление насадки и заполнение колонки проводят в соответствии с пп. 2.1 и 2.3.

9.2.2. Прибор градуируют по градуировочным смесям абиетиновой кислоты и кислоты стандарта (маргариновой или стеариновой). Градуировочные коэффициенты остальных смоляных кислот принимают равными градуировочному коэффициенту абиетиновой кислоты.

9.2.2.1. *Получение абиетиновой кислоты*

Абиетиновую кислоту (массовая доля основного вещества не менее 90 %) выделяют из живичной канифоли путем пятикратной перекристаллизации из этилового спирта.

В стеклянном стакане вместимостью 250 $см^3$ взвешивают (30±5) г живичной канифоли, растворяют в 60—80 $см^3$ этилового спирта, добавляют 2—3 капли концентрированной соляной кислоты и кипятят в открытом стакане на водяной бане в течение 1 ч. Выпавший после охлаждения при комнатной температуре осадок абиетиновой кислоты переносят на воронку Бюхнера и с помощью водоструйного насоса отсасывают маточный раствор. Перекристаллизацию проводят еще четыре раза. Высушенный на фильтре осадок используют для определения градуировочных коэффициентов. Хранить абиетиновую кислоту следует в запаянной ампуле в защищенном от света месте.

9.2.2.2. *Определение массовой доли абиетиновой кислоты*

Массовую долю абиетиновой кислоты в выделенном препарате определяют методом внутренней нормализации.

(0,20±0,05) г абиетиновой кислоты взвешивают, растворяют в 1 $см^3$ этилового спирта, добавляют одну каплю фенолфталеина и титруют из бюретки раствором гидроокиси тетраметиламмония до появления малиновой окраски. Полученный раствор упаривают на

водяной бане до желеобразного состояния, добавляют несколько капель этилового спирта и с помощью микрошприца вводят в хроматограф. Хроматограммы (не менее трех) снимают в условиях, приведенных в п. 9.2.2.3.

Массовую долю абиетиновой кислоты рассчитывают по формуле, приведенной в п. 4.2.

Массовую долю основного вещества в кислоте-стандарте определяют по формуле, приведенной в п. 4.2.

9.2.2.3. *Режим работы хроматографа при градуировке и проведении испытаний*

Массовая доля неподвижной жидкой фазы ПДЭГС, %;

для носителей типа хроматон N-Aω-DMCS	6
для носителей типа инертон Aω-DMCS	3
Длина колонки, м	3
Внутренний диаметр колонки, мм	3
Температура термостата, °С	190—195
Температура испарителя, °С	280—300
Объемный расход гелия, $см^3$/мин	30—80
Объемный расход водорода, $см^3$/мин	30—60
Объемный расход воздуха, $см^3$/мин	300—350
Объем пробы при градуировке и анализе, $мм^3$	0,5—2,0
Масса анализируемой пробы, г	0,20—0,25
Массовая доля кислоты-стандарта, %	5—6
Продолжительность анализа, мин	35—50

9.2.2.4. *Градуировка прибора*

Смеси абиетиновой кислоты и кислоты-стандарта готовят в следующих соотношениях 0,5:1, 1:1, 2:1, 3:1. Абиетиновую кислоту и кислоту-стандарт взвешивают в стаканчике для взвешивания, записывая результаты взвешиваний в граммах с точностью до четвертого десятичного знака.

Масса кислоты-стандарта — 0,1 г, масса абиетиновой кислоты — 0,05—0,30 г.

Смесь кислот превращают в соли тетраметиламмония в соответствии с п. 9.2.2.2.

Каждую градуировочную смесь хроматографируют не менее семи раз.

Относительный градуировочный коэффициент вычисляют по формуле, приведенной в п. 2.5.

Массу абиетиновой кислоты и кислоты-стандарта рассчитывают с учетом массовой доли основного вещества.

9.2.3. *Проведение анализа*

В стаканчике для взвешивания взвешивают 0,20—0,25 г канифоли и 0,010—0,015 г маргариновой или стеариновой кислоты (результаты взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака). Приготовленную смесь растворяют в 5 $см^3$ этилового спирта, добавляют 2—3 капли фенолфталеина, титруют из бюретки водным раствором гидроокиси тетраметиламмония до появления устойчивой малиновой окраски и добавляют воду в таком количестве, чтобы соотношение объемов спирт-вода составляло 1:1. Раствор переносят в делительную воронку, добавляют 10 $см^3$ бензола, экстрагируют нейтральные вещества и после расслаивания 1—2 $см^3$ нижнего водно-спиртового слоя переносят пипеткой в стаканчик для взвешивания и помещают в водяную баню.

Раствор солей упаривают до желеобразного состояния, добавляют этиловый спирт в таком объеме, чтобы раствор можно было набрать в микрошприц. Микрошприцем набирают 0,5—2,0 $мм^3$ раствора солей тетраметиламмония и вводят в испаритель хроматографа. Хроматограммы снимают при условиях, изложенных в п. 9.2.2.3.

На черт. 10, 11, 12 представлены типичные хроматограммы живичной, экстракционной и талловой канифоли.

9.2.4. *Обработка результатов*

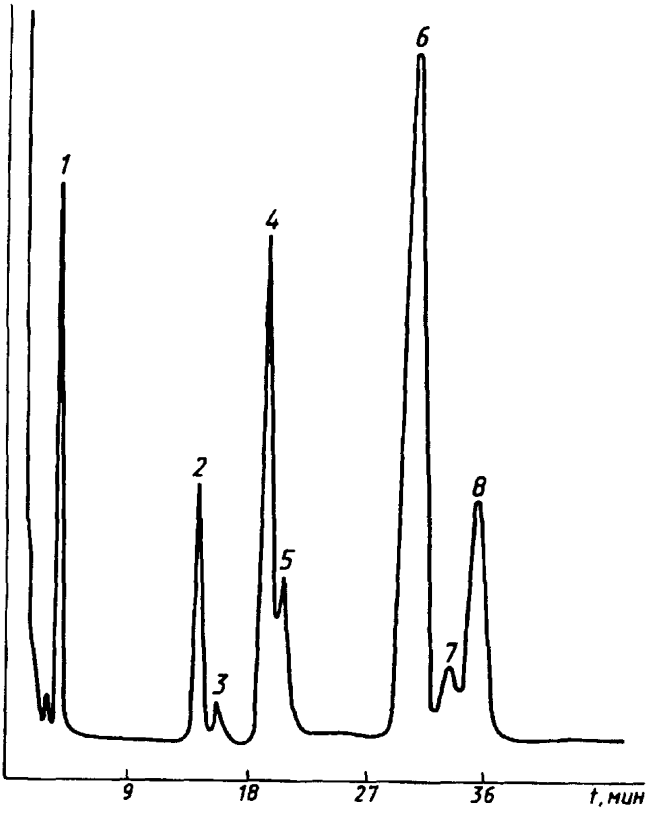
Массовую долю смоляных кислот в канифоли вычисляют по формуле, приведенной в п. 4.1.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые абсолютные расхождения между которыми при доверительной вероятности $P = 0,95$ приведены в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля смоляной кислоты, %	Допустимые расхождения результатов двух параллельных определений при внутрилабораторном контроле, %
0,1—0,7	0,15
0,8—4,0	0,4
5—10	0,7
11—20	1,2
21—40	2,5

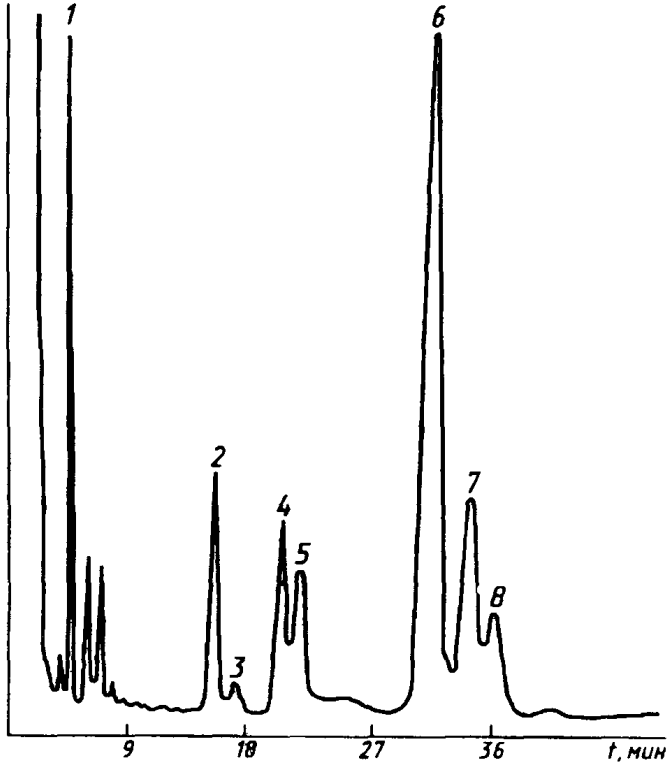
Типовая хроматограмма живичной канифоли



1 — метилмаргарат; *2* — метилпимарат; *3* — метилсандаракопимарат; *4* — метилпалюстрат; *5* — метилизопимарат; *6* — метилабиетат; *7* — метилдегидроабиетат; *8* — метилнеоабиетат

Черт. 10

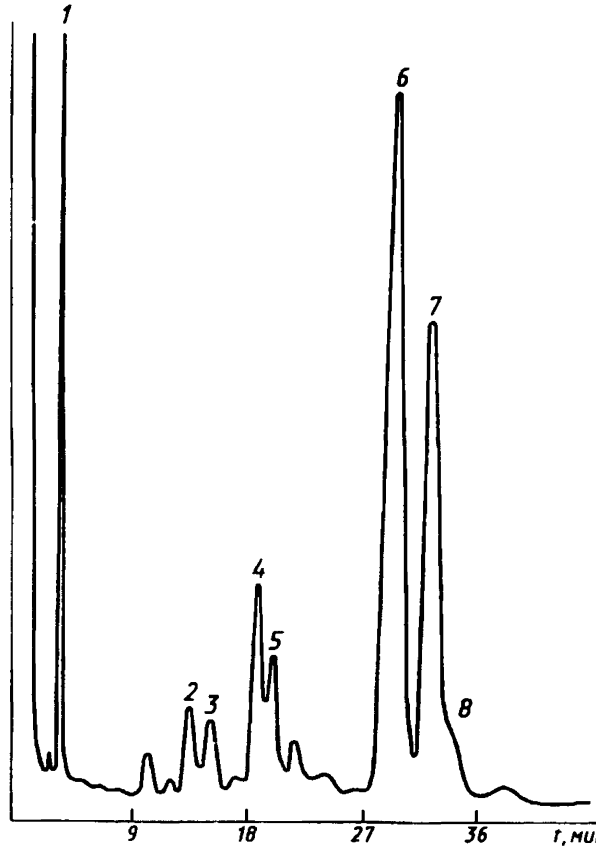
Типовая хроматограмма экстракционной канифоли



1 — метилмарганат; *2* — метилпимарат; *3* — метилсандаракопимарат; *4* — метилпалюстрат; *5* — метилизопимарат; *6* — метилабиетат; *7* — метилдегидроабиетат; *8* — метилнеоабиетат

Черт. 11

Типовая хроматограмма талловой канифоли



1 — метилмаргарат; *2* — метилпимарат; *3* — метилсандаракопимарат; *4* — метилпалюстрат; *5* — метилизопимарат; *6* — метилабиетат; *7* — метилдегидроабиетат; *8* — метилнеоабиетат

Черт. 12

Разд. 9. **(Введен дополнительно, Изм. № 4).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством лесной, целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности СССР**

РАЗРАБОТЧИКИ

А.М. Чащин, Л.В. Косюкова

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 03.02.76 № 299**

3. **Срок проверки — 1996 г. Периодичность проверки — 5 лет.**

4. **ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 83—79	1.1
ГОСТ 427—75	1.1
ГОСТ 1770—74	1.1
ГОСТ 2603—79	1.1
ГОСТ 2694—78	1.1
ГОСТ 3022—80	1.1
ГОСТ 3118—77	1.1
ГОСТ 5789—78	1.1, 8.5
ГОСТ 5955—75	1.1
ГОСТ 6709—72	1.1
ГОСТ 7995—80	1.1
ГОСТ 8981—78	1.1
ГОСТ 9147—80	1.1
ГОСТ 9293—74	1.1
ГОСТ 9419—78	1.1
ГОСТ 9736—91	1.1
ГОСТ 9880—76	8.5
ГОСТ 9949—76	8.5
ГОСТ 16399—70	8.5
ГОСТ 18300—87	1.1

Продолжение

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 22300—76	1.1
ГОСТ 25336—82	1.1
ГОСТ 25706—83	1.1

6. Ограничение срока действия снято Постановлением Госстандарта СССР от 09.08.91 № 1338

7. ПЕРЕИЗДАНИЕ (июнь 1997 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, 4, утвержденными в ноябре 1981 г., апреле 1986 г., августе 1991 г., феврале 1993 г. (ИУС 2—82, 7—86, 11—91, 8—93)

Редактор *В.Н. Копысов*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Изд. лиц. №021007 от 10.08.95. Сдано в набор 24.07.97. Подписано в печать 03.09.97.
Усл. печ. л. 1,63. Уч.-изд. л. 1,45. Тираж 128 экз. С851. Зак. 624.

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