

## **МАСЛА КАМЕННОУГОЛЬНЫЕ**

### **Газохроматографический метод определения основного компонентного состава**

Издание официальное

## 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) сернистая 5-водная. Технические условия  
 ГОСТ 4166—76 Натрий сернистый. 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.

Микрошприц типа «Газохром» вместимостью 1 мм<sup>3</sup>.

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 — полиэтиленгликолядипинат (ПЭГА), набор № 7 «Полиэфир» — 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 ортоксил «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 ортоксил «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 двухконтурной компенсационной схемы хроматографа.

Таблица 1

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

4.4.2 Площадь пика каждого компонента  $S_i$ , мм<sup>2</sup>, 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

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

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

$S_{\text{эт}}$  — площадь пика «внутреннего эталона», мм<sup>2</sup>;

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

$S_i$  — площадь пика  $i$ -го компонента, мм<sup>2</sup>.

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.

Градуировочные коэффициенты должны иметь следующие значения:

низкокипящие, тионафен —  $1 \pm 0,05$ ;

нафталин, метилнафталины, аценафтен, дифениленоксид, флуорен, фенантрен, высококипящие —  $0,8 \pm 0,05$ .

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: сернистой меди, сернистого натрия и др.

5.2 Застывшее нафталиновое и антраценовое масла перед обезвоживанием разогревают до температуры  $80-90^{\circ}\text{C}$  и в дальнейшем отбирают на хроматографирование в расплавленном виде.

При наличии в пробе осадка ее подогревают при перемешивании при температуре  $40-45^{\circ}\text{C}$  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  $8-12\text{ см}^3$  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 —  $\beta$ -метилнафталин;
- 19 —  $\alpha$ -метилнафталин;
- 20 — аценафтен;
- 21 — дифениленоксид;
- 22 — флуорен + индол;
- 23 — фенантрен + антрацен;
- 24—27 — высококипящие компоненты (только в антраценовом масле).

5.6 Окончанием определения считают полное элюирование компонентов:

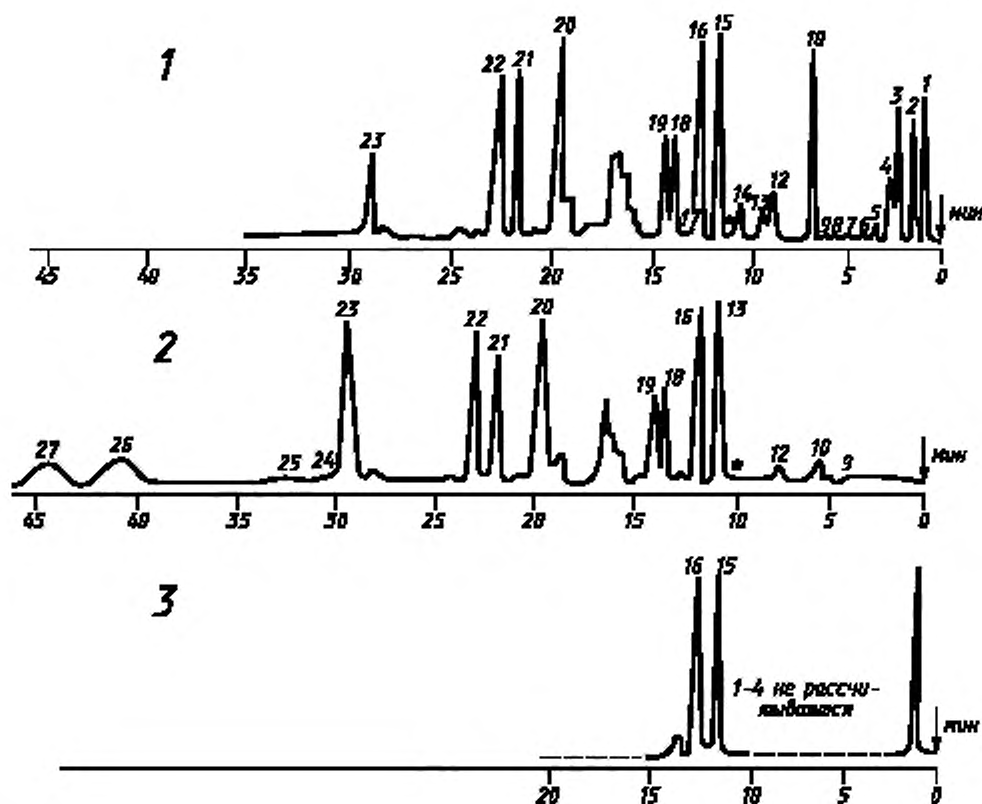
23 — для масел поглотительного, легкосреднего, для креолина;

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  $225^{\circ}\text{C}$  при выключенном самонагреве.

Типовые хроматограммы каменноугольных масел представлены на рисунке 1.



\* Переключение шкалы.

1 — поглощение, легкое, среднее, для креолина; 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 определяют суммарно) вычисляют по формуле

$$X_i = \frac{K_i \cdot S_i \cdot m_{\text{ст}}}{S_{\text{ст}} \cdot m_i} \cdot 100 \quad (3)$$

где  $K_i$  — градуировочный коэффициент;

$S_i$  — площадь пика определяемого компонента, мм<sup>2</sup>;

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

$S_{ст}$  — площадь пика «внутреннего эталона», мм<sup>2</sup>;

$m_i$  — 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<br>0,5—1,5                     | 0,1<br>0,2                                  |
| Низкокипящие; фенантрен + антрацен; нафталин, $\beta$ , $\alpha$ -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<br>0,5—1,5                     | 0,12<br>0,24                                |
| Низкокипящие; фенантрен + антрацен; нафталин, $\beta$ , $\alpha$ -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.В. Гавришук*  
Компьютерная верстка *Е.Н. Мартеняновой*

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