

**УГЛЕВОДОРОДЫ АРОМАТИЧЕСКИЕ
МОНОЦИКЛИЧЕСКИЕ**

Определение содержания примесей методом
газовой хроматографии

**ВУГЛЕВАДАРОДЫ АРАМАТЫЧНЫЯ
МОНАЦЫКЛІЧНЫЯ**

Вызначэнне змяшчэння прымесей метадам
газавай храматаграфіі

(ASTM D 2360-04, IDT)

Издание официальное

БЗ 3-2005



Предисловие

Цели, основные принципы, положения по государственному регулированию и управлению в области технического нормирования и стандартизации установлены Законом Республики Беларусь «О техническом нормировании и стандартизации».

1 ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН ОАО «Белгорхимпром»

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 19 июля 2005 г. № 33

3 Настоящий стандарт идентичен стандарту американского общества по испытаниям материалов ASTM D 2360-04 «Standard Test Method for trace impurities in monocyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography» (АСТМ Д 2360-04 «Метод определения содержания примесей в моноциклических ароматических углеводородах помощью газовой хроматографии»).

В стандарт внесены следующие редакционные изменения:

– наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования стандарта ASTM D для обеспечения однозначной классификации стандартов в соответствии с МК (ИСО/ИНФКО МКС) 001;

– в разделе 2 (в сноске) приведена дополнительная информация применительно к территории Республики Беларусь, выделенная курсивом.

Стандарт ASTM разработан Комитетом D 16 по ароматическим углеводородам и родственным им химическим соединениям, Подкомитетом D 16.01 по бензолу, толуолу, ксилолам, циклогексану и их производным.

Перевод с английского языка (en).

Официальный экземпляр стандарта ASTM D, на основе которого подготовлен настоящий государственный стандарт, имеется в БелГИСС.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Настоящий стандарт не может быть тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

Издан на русском языке

Содержание

1 Область применения.....	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Термины	2
4 Сущность метода.....	2
5 Значение и использование	2
6 Помехи определения	2
7 Оборудование.....	3
8 Реактивы	4
9 Вредность.....	4
10 Отбор проб	4
11 Подготовка оборудования.....	4
12 Калибровка	4
13 Проведение испытания	6
14 Обработка результатов.....	6
15 Отчет.....	7
16 Точность и систематическая погрешность.....	7
17 Руководящие документы по качеству	8

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**УГЛЕВОДОРОДЫ АРОМАТИЧЕСКИЕ МОНОЦИКЛИЧЕСКИЕ¹⁾**
Определение содержания примесей методом газовой хроматографии**ВУГЛЕВАДАРОДЫ АРАМАТЫЧНЫЯ МОНАЦЫКЛІЧНЫЯ**
Вызначэнне змяшчэння прымесей метадам газавай храматаграфіі

Monocyclic Aromatic Hydrocarbons.
Standard test method for trace impurities by gas chromatography

Дата введения 2005-11-01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения общего содержания неароматических углеводородов и следов примесей ароматических углеводородов в чистом толуоле и смеси ксилолов методом газовой хроматографии.

1.2 Настоящий метод применим для определения неароматических алифатических углеводородов, содержащих от одного до десяти атомов углерода (от метана до декана) концентрацией от 0,001 до 2,500 % (мас.).

1.2.1 Небольшое количество бензола в смеси ксилолов не может быть определено отдельно от неароматических. В этом случае определяют общую концентрацию.

1.3 Концентрации примесей моноциклических ароматических углеводородов, содержащих от шести до девяти атомов углерода (от бензола до ароматических углеводородов, содержащих девять атомов углерода) в диапазоне от 0,001 % до 1,000 % (мас.), определяют настоящим методом испытаний отдельно.

1.4 Определяемое или рассчитанное значение необходимо округлять до «ближайшей единицы измерений» в соответствии с методом округления ASTM E 29.

1.5 Требования безопасности при проведении определения регламентируются соответствующими стандартами. Правила работы со всеми веществами, используемыми в данном методе, приведены в Руководстве по технике безопасности в соответствии с Постановлениями OSHA, а также в рабочих инструкциях.

2 Нормативные ссылки

2.1 В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты ASTM²⁾:
ASTM D 841 Спецификация толуола азотированной марки
ASTM D 2306 Анализ углеводородов с 8 атомами углерода методом газовой хроматографии
ASTM D 3437 Практикум по отбору проб и работе с жидкими циклическими веществами
ASTM D 3797 Анализ *o*-ксилола методом газовой хроматографии
ASTM D 3798 Анализ *p*-ксилола методом газовой хроматографии
ASTM D 4492 Анализ бензола методом газовой хроматографии
ASTM D 4790 Ароматические углеводороды и родственные им химические вещества. Термины и определения
ASTM D 5211 Ксилолы для *p*-ксилолового сырья

¹⁾ Настоящий стандарт находится под юрисдикцией Комитета D 16 по ароматическим углеводородам и родственным им химическим соединениям и под контролем Подкомитета D 16.01 по бензолу, толуолу, ксилолам, циклогексану и их производным.

Настоящая редакция утверждена 1 января 2004 г., опубликована в январе 2004 г. Первоначально утверждена в 1966 г. Предпоследняя редакция – в 2003 г., ASTM D 2360-03.

²⁾ Для получения информации о стандартах ASTM посетите сайт Американского общества по испытаниям материалов www.astm.org или обратитесь в службу заказов по адресу service@astm.org. За информацией о ежегодном каталоге стандартов ASTM обратитесь к странице Резюме Документа стандарта на сайте ASTM.

СТБ 1561-2005

ASTM D 6809 Руководство по контролю за качеством продукции и методы по обеспечению качества ароматических углеводородов и их производных

ASTM E 29 Определение значимых цифр в результатах испытаний

ASTM E 260 Метод газовой хроматографии с заполненной колонкой

ASTM E 355 Условия и их взаимосвязь при использовании метода газовой хроматографии

ASTM E 691 Руководство по проведению межлабораторных испытаний для определения точности методов исследований

ASTM E 1510 Руководство по установке открытых трубчатых капиллярных колонок из кварцевого стекла при проведении газовой хроматографии

2.2 Другие документы:

OSHA³⁾, 29 CFR, параграфы 1910.1000 и 1910.1200*

3 Термины

3.1 Определения

3.1.1 В настоящем стандарте применяют термины с соответствующими определениями, приведенные в ASTM D 4790.

4 Сущность метода

4.1 К анализируемой пробе добавляют определенное количество внутреннего эталона, смесь вводят в газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором. Измеряют площадь пика каждой примеси и внутреннего эталона, количество каждой примеси рассчитывают из отношения площади пика примеси к площади пика внутреннего эталона. Концентрация основного вещества, определяемая с помощью газового хроматографа, рассчитывается вычитанием суммы обнаруженных примесей из 100,00. Результаты представляют в массовых или объемных процентах.

5 Значение и использование

5.1 Настоящим методом определяют примеси углеводородов, содержащиеся в толуоле и смеси ксилолов, которые используются как химические промежуточные соединения и растворители. Этот метод применяется для контроля качества производственных процессов, в которых производятся или используются ароматические моноциклические углеводороды, а также для определения примесей при получении ароматических углеводородов. Типичными определяемыми примесями являются алканы, содержащие от одного до десяти атомов углерода, бензол, толуол, этилбензол (ЭБ), ксилолы и ароматические углеводороды, содержащие девять атомов углерода.

5.1.1 Определение чистоты *o*-ксилола, *p*-ксилола и бензола проводят по ASTM D 3797, ASTM D 3798 и ASTM D 4492 соответственно.

5.1.2 Определение распределения C₈-ароматических углеводородов в смеси ксилолов проводят по ASTM D 2306.

5.2 Содержание основного вещества определяют вычитанием количества известных или определяемых примесей из 100,00. Методом газовой хроматографии невозможно определить содержание основного вещества, если в исследуемом материале содержатся неизвестные или неопределяемые компоненты.

6 Помехи определения

6.1 Пик выбранного внутреннего эталона должен полностью разделяться с пиком любой примеси и пиком анализируемой пробы. Пик считается полностью разделенным с соседними пиками, если расстояние от впадины до базовой линии между двумя пиками составляет не более 50 % от высоты меньшего пика.

³⁾ Можно получить в Superintendent of Documents, U.S. Government Printing Office, Washington DC 20402.

* В Республике Беларусь применяют СанПиН № 11-19-94 «Межотраслевые общие правила по охране труда», утвержденные Постановлением Министерства труда и социальной защиты Республики Беларусь № 70 от 03.06.2003.

6.2 В некоторых случаях в смеси ксилолов трудно провести отделение бензола от неароматических углеводородов, в этом случае определяется общая концентрация. Для определения точной концентрации бензола необходимо выбрать альтернативный метод.

7 Оборудование

7.1 Газовый хроматограф. Прибор, снабженный пламенно-ионизационным детектором, который работает при условиях, приведенных в таблице 1. Система должна обладать достаточной чувствительностью, чтобы обеспечить высоту минимального пика для 10 мг/кг *n*-бутилбензола, в два раза превышающую уровень «шума».

7.2 Колонки: капиллярная и набивная с нанесенной неподвижной фазой (полиэтиленгликоль с поперечными связями). Колонка должна обеспечивать полное разделение пиков внутреннего эталона, растворителя и примесей так, чтобы бензол элюировался между *n*-нонаном и *n*-деканом. Характеристика колонок представлена в таблице 1.

7.3 Печатающее устройство. Рекомендуется электронный интегратор.

7.4 Микрошприцы вместимостью 10, 50 и 500 мкл.

7.5 Мерная колба вместимостью 50 мл.

Таблица 1 – Параметры прибора

Наименование	Характеристика
Детектор	Пламенно-ионизационный
Колонка:	
трубка	Кварцевое стекло
стационарная фаза	Полиэтиленгликоль ^A
толщина пленки, мкм	0,25
длина, м	60
диаметр, мм	0,32 (внутренний диаметр)
Температура, °С:	
инжектора	270
детектора	300
колонок термостата:	
начальная температура, °С	60
время 1, мин	10
конечная температура, °С	150
скорость, °С/мин	5
время 2, мин	10
Газ-носитель	Гелий
Скорость потока, мл/мин	1,0
Отношение деления потока	100 : 1
Объем пробы, мкл	1,0
Время анализа, мин	30
Линейная скорость при 145 °С, см/с	20
^A Для этой цели подходит полиэтиленгликоль типа Carbowax 20 M, который можно приобрести у большинства производителей хроматографических продуктов.	

8 Реактивы

8.1 Чистота реактивов. Используют реактивы квалификации «химически чистый», соответствующие стандартам, утвержденным Комитетом по аналитическим реактивам Американского химического общества⁴⁾. Допускается использовать реактивы другой степени чистоты, если при их применении не снижается точность определения.

8.2 Газ-носитель. Рекомендуется гелий, однако может использоваться и водород. Носитель должен иметь минимальную чистоту 99,999 %. Кислорода в газе-носителе должно быть менее чем 1 ppm, предпочтительно менее 0,5 ppm. Газ-носитель очищают от кислорода, воды и углеводородов.

8.3 Воздух высокой чистоты. Воздух очищают от углеводородов и воды.

8.4 *n*-ксилол высокой чистоты, с массовой долей не менее 99,999 %.

8.4.1 *n*-ксилолы указанной чистоты получают методом перекристаллизации коммерческого *n*-ксилола с массовой долей не менее 99,9 %. Для приготовления 1,9 л *n*-ксилола высокой чистоты берут примерно 3,8 л *n*-ксилола и охлаждают в течение 5 ч во взрывоупорном охладителе при температуре минус 10 °C ± 5 °C. Когда замерзнет примерно ½ – ¼ часть общего количества *n*-ксилола, жидкую порцию сливают. Твердая порция является очищенным *n*-ксилолом. Ему дают растаять и повторяют кристаллизацию до тех пор, пока с помощью газовой хроматографии не будет установлено, что *n*-ксилол не содержит загрязнений.

8.5 Чистые соединения для калибровки. Применяют *n*-нонан, бензол, толуол, ЭБ, *o*-ксилол и кумол. Массовая доля веществ во всех реактивах должна быть не менее 99 %. При массовой доле менее 99 % необходимо знать концентрации примесей, чтобы отрегулировать количество внутреннего эталона.

8.5.1 Внутренний эталон. В качестве внутреннего эталона можно использовать *n*-бутилбензол (НББ), допускается использовать и другие соединения, если они отвечают критериям, установленным в разделе 6.

9 Вредность

Степень вредности определяется согласно последним постановлениям OSHA, утверждаемым Руководством по технике безопасности для работы с материалами, а также местным нормам по обращению с материалами, используемыми в настоящем стандарте.

10 Отбор проб

Отбор проб проводят в соответствии с ASTM D 3437.

11 Подготовка оборудования

Подготовку оборудования проводят согласно инструкции производителя и условиям, приведенным в таблице 1. Необходимо выдерживать время для установления заданных условий хроматографа. Дополнительная информация по применению и терминологии метода газовой хроматографии содержится в ASTM E 260, ASTM E 355 и ASTM E 1510.

12 Калибровка

12.1 Готовят калибровочную смесь *n*-ксилола высокой чистоты с типичными примесями. Объем примеси каждого углеводорода должен быть измерен с точностью до 0,1 мкл. Перед смешиванием все жидкие эталонные соединения должны быть доведены до одной температуры. Пример получения калибровочной смеси приведен в таблице 2. Неароматическая фракция представлена *n*-нонаном, фракция ксилола – *o*-ксилолом. Кумол представляет собой ароматические углеводороды, содержащие девять или более атомов углерода.

⁴⁾ Химические реактивы, Спецификации Американского химического общества, American Chemical Society, Washington, DC. Для получения информации о предлагаемых для испытания реактивах, которые не перечислены Американским химическим обществом, см. Analar Standards for Laboratory Chemicals, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K. и United States Pharmacopeia and National Formulary, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

12.2 Массовую долю каждой примеси в калибровочной смеси вычисляют по формуле (1). Необходимые для расчета значения объемов и плотности приведены в таблице 2.

$$C_i = [(D_i)(V_i)] / [(V_p)(D_p)](100), \quad (1)$$

где D_i – плотность примеси i (см. таблицу 2);
 V_i – объем примеси i , мл;
 D_p – плотность n -ксилола (см. таблицу 2);
 V_p – объем n -ксилола, мл;
 C_i – массовая доля примеси i , %.

Таблица 2 – Приготовление калибровочной смеси

Наименование соединения	Плотность ^А	Рекомендуемый объем, мкл	Объемная доля, %	Массовая доля, %
n -ксилол (см. 8.4.1)	0,857	50,00 мл	99,72	99,72
Бензол	0,874	10,0	0,020	0,020
Толуол	0,862	10,0	0,020	0,020
ЭБ	0,863	50,0	0,100	0,101
o -ксилол	0,876	50,0	0,100	0,099
Кумол	0,857	10,0	0,020	0,020
n -нонан	0,714	10,0	0,020	0,017

^А Плотность при 25 °С. Значения получены из «Физических констант углеводородов от C₁ до C₁₀», ASTM Серии 4А, 1971.

12.3 К 50,00 мл калибровочной смеси добавляют 50,0 мкл НББ и хорошо перемешивают в мерной колбе вместимостью 50 мл. При плотности калибровочной смеси 0,857 и НББ – 0,856, массовая доля НББ будет 0,100 %, что вычисляется по формуле (1).

12.3.1 Перед добавлением внутреннего эталона все растворы и контрольные соединения должны быть доведены до одинаковой температуры, предпочтительно 25 °С.

12.4 В хроматограф вводят раствор, приготовленный как описано в 12.3. Типичная хроматограмма показана на рисунке 1.

12.5 Коэффициент относительной чувствительности для каждой примеси по отношению к НББ определяют измерением площади каждого пика по формуле

$$RRF_i = \frac{(A_s)(C_i)}{(C_s)(A_i)}, \quad (2)$$

где RRF_i – коэффициент относительной чувствительности для примеси i относительно внутреннего эталона;

A_i – площадь пика примеси i ;
 A_s – площадь пика внутреннего эталона, НББ;
 C_s – массовая доля внутреннего эталона, НББ, %;
 C_i – массовая доля примеси i , рассчитанная по 12.2, %.

12.6 Коэффициент относительной чувствительности рассчитывают с точностью до 0,001.

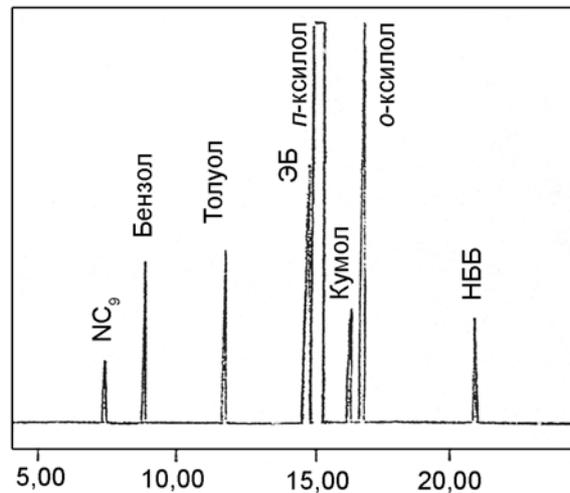


Рисунок 1 – Типовая хроматограмма внутреннего эталона

13 Проведение испытания

13.1 Внутренний эталон и анализируемую пробу доводят до одинаковых температур, предпочтительно 25 °С. Температура анализируемой пробы должна соответствовать температуре калибровочной смеси, приготовленной согласно разделу 12. Наливают 50,0 мкл внутреннего эталона микропипеткой в мерную колбу вместимостью 50 мл, содержащую 50,00 мл пробы, и хорошо перемешивают.

13.2 При установлении рабочих условий хроматографа в прибор вносят соответствующее количество анализируемой пробы. Внесенное количество должно отвечать критериям, установленным в 7.1.

13.3 Измеряют площадь всех пиков, включая пик внутреннего эталона. Условия измерения анализируемой пробы должны соответствовать условиям измерения калибровочной смеси. Неароматическая фракция включает все пики до толуола (включая пик бензола). Все неароматические пики суммируют и регистрируют их общую площадь. С₉-ароматическая фракция включает в себя кумол и все пики, появляющиеся после о-ксилола. Все С₉-ароматические пики суммируют и регистрируют их общую площадь.

13.4 На рисунке 2 приведена хроматограмма для толуола в соответствии с ASTM D 841. На рисунке 3 – для смеси ксилолов в соответствии с ASTM D 5211.

14 Обработка результатов

14.1 Массовую долю всех неароматических веществ и каждой примеси в отдельности вычисляют по формуле

$$C_i = \frac{(A_i)(RRF_i)(C_s)}{(A_s)}, \quad (3)$$

14.2 Объемную долю всех неароматических веществ, всех ароматических углеводородов с девятью атомами углерода и каждой примеси ароматического вещества по отдельности вычисляют по формуле

$$V_i = (C_i)(D_s)/D_i, \quad (4)$$

где V_i – объемная доля примеси i , %;

D_i – плотность примеси i (см. таблицу 2);

D_s – плотность образца.

14.3 Массовую долю основного вещества вычисляют по формуле

$$\text{массовая доля} = 100,00 - C_b, \quad (5)$$

где C_b – массовая доля всех примесей, %.

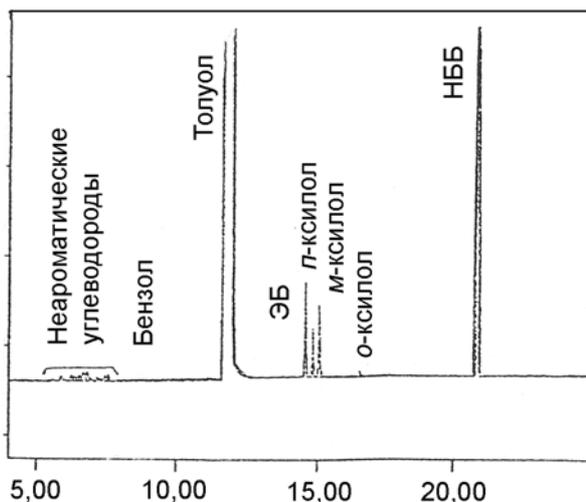


Рисунок 2 – Типовая хроматограмма для толуола в соответствии с ASTM D 841

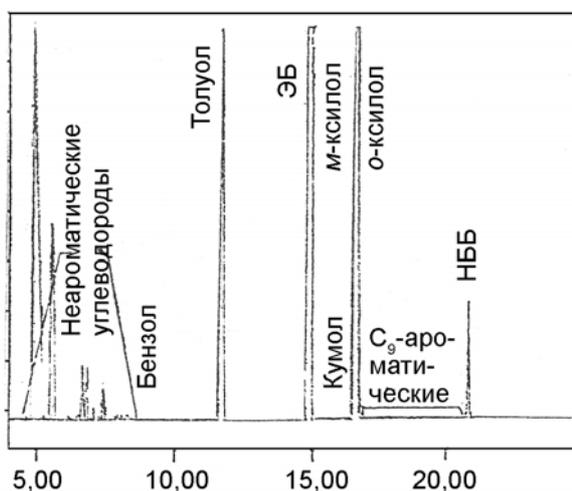


Рисунок 3 – Типовая хроматограмма для ксилолов в соответствии с ASTM D 5211

15 Отчет

15.1 Отчет должен содержать следующую информацию.

15.1.1 Массовую долю отдельных примесей записывают с точностью до 0,001 %.

15.1.2 Массовую долю примесей менее 0,001 % фиксируют как < 0,001 % и не принимают во внимание при расчетах.

15.1.3 Массовую долю общих примесей записывают с точностью до 0,01 %.

15.1.4 Чистоту фиксируют как «чистота (по GC)» с точностью до 0,01 %.

16 Точность и систематическая погрешность⁵⁾

16.1 Точность. Для оценки достоверности с вероятностью 95 % результатов, полученных при использовании данного метода испытаний, применяют следующие критерии, которые были выведены на основании результатов исследований в семи различных лабораториях. Критерии точности для толуола рассчитаны по результатам исследований в пяти лабораториях. Анализировались две пробы, каждую из которых анализировали дважды в течение двух дней в двух различных лабораториях. Результаты межлабораторных исследований рассчитывались и анализировались в соответствии с ASTM E 691.

⁵⁾ Дополнительную информацию можно получить в Штаб-квартире ASTM. Запрос RR:D16-1020.

СТБ 1561-2005

16.1.1 Средние концентрации примесей приведены в таблице 3 в круглых скобках.

16.2 Сходимость. Разность двух испытаний, полученных одним и тем же оператором, не должна превышать величины, представленной в таблице 3. Все значения приведены в массовых процентах.

16.3 Воспроизводимость. Разность результатов испытаний, полученных в двух различных лабораториях, не должна превышать величины, представленной в таблице 3. Все значения приведены в массовых процентах.

Таблица 3 – Сходимость и воспроизводимость

Наименование примеси, средние концентрации примеси, %	Сходимость	Воспроизводимость
В толуоле:		
неароматические (0,023)	0,0067	0,0110
этилбензол (0,017)	0,0041	0,0063
<i>п</i> -ксилол (0,010)	0,0038	0,0038
<i>м</i> -ксилол (0,012)	0,0031	0,0040
<i>о</i> -ксилол (0,001)	0,0003	0,0003
Толуол (99,94)	0,0160	0,0210
В смешанных ксилолах:		
неароматические (2,526)	0,150	0,816
толуол (0,649)	0,052	0,153
кумол (0,010)	0,0007	0,0013
Ксилолы (96,82)	0,180	0,819

16.4 Систематические ошибки. При проведении межлабораторного исследования систематические ошибки не были определены.

17 Руководящие документы по качеству

17.1 Для гарантии качества данных, полученных этим методом, необходимо обращаться к ASTM D 6809, где описаны QA/QC действия, которые выбирает и выполняет оператор, использующий данный метод.

Ответственный за выпуск *В.Л. Гуревич*

Сдано в набор 02.08.2005	Подписано в печать 30.09.2005	Формат бумаги 60x84/8.	Бумага офсетная.
Печать ризографическая	Усл. печ. л. 1,39	Уч.-изд. л. 0,50	Тираж экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение:
НПРУП "Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации (БелГИСС)"
Лицензия № 02330/0133084 от 30.04.2004
БелГИСС, 220113, г. Минск, ул. Мележа, 3