



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

СПИРТЫ ЖИРНЫЕ

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФРАКЦИОННОГО
СОСТАВА ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

ГОСТ 24006—80

Издание официальное

Госстандарт России
Научно-технический отдел
БИБЛИОТЕКА

БЗ 10—95

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР**СПИРТЫ ЖИРНЫЕ****Метод определения фракционного состава
газовой хроматографией****ГОСТ
24006—80**

Alcohols fatty.

Method for determination of fraction composition
by gas chromatography

ОКСТУ 2409

Дата введения 01.01.81

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

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

Количественные определения компонентов проводят по площадям пиков методом внутренней нормировки.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

1. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

Хроматограф аналитический газовый лабораторный с пламенно-ионизационным детектором с программированием температуры (температура термостата колонок не ниже $300\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Издание официальное

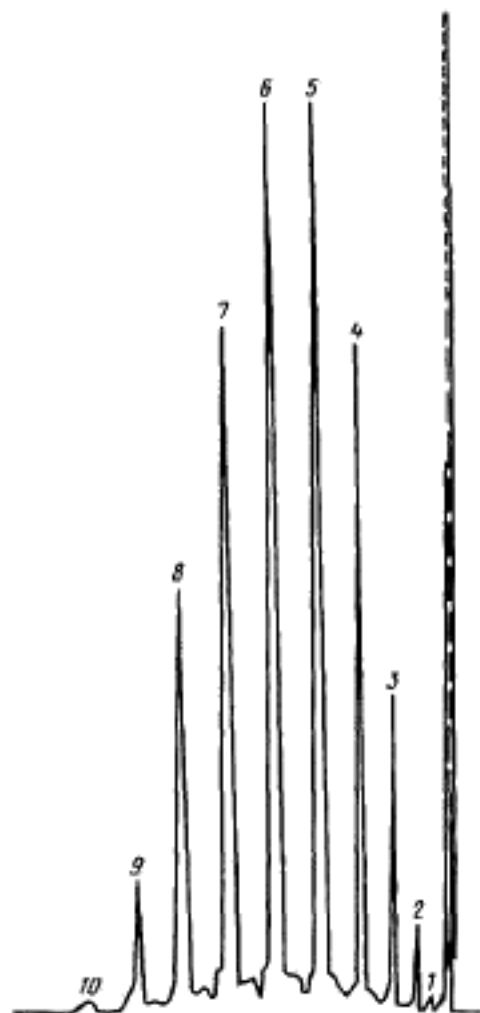
Перепечатка воспрещена



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

Хроматограмма синтетических первичных жирных спиртов
фракции C₁₂—C₁₆

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

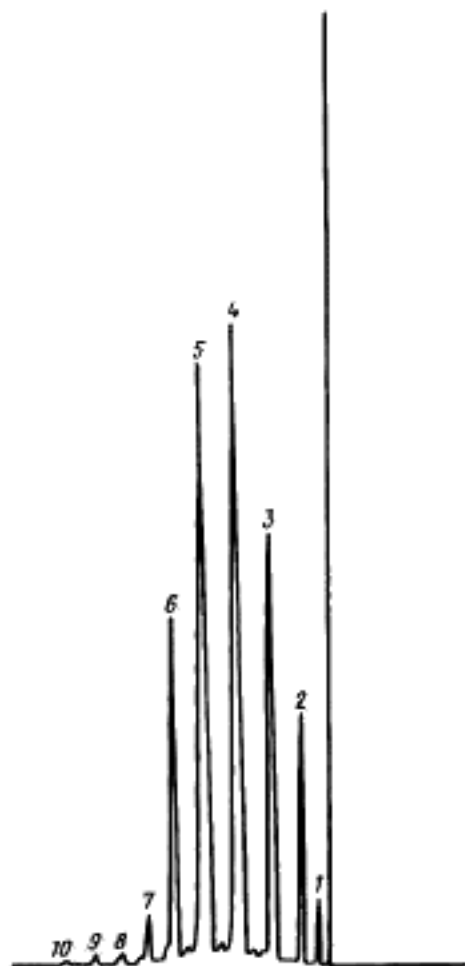


1 — нониловый; 2 — дециловый; 3 — ундециловый;
4 — додециловый; 5 — тридециловый; 6 —
тетрадециловый; 7 — пентадециловый; 8 — гек-
садециловый; 9 — гептадециловый; 10 — октаде-
циловый

Черт. 2

**Хроматограмма синтетических первичных жирных спиртов
фракции C₁₀—C₁₃**

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

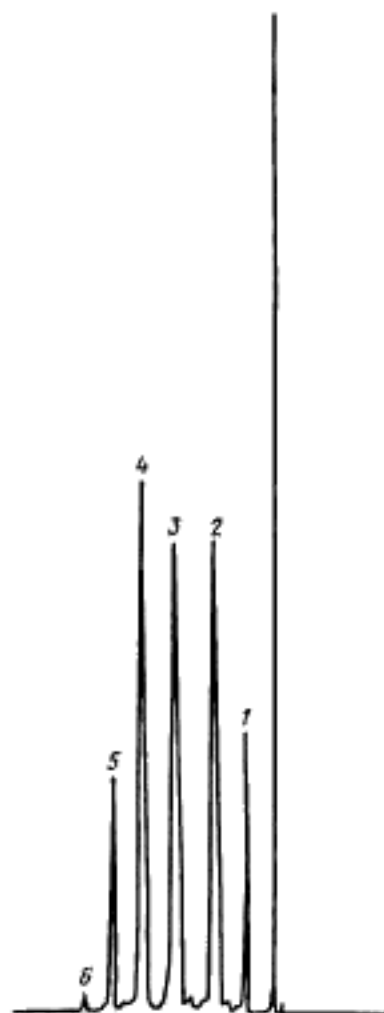


1 — октиловый; 2 — нониловый; 3 — дециловый;
4 — ундециловый; 5 — додециловый; 6 — тридециловый;
7 — тетрадециловый; 8 — пентадециловый;
9 — гексадециловый; 10 — гептадециловый

Черт. 3

Хроматограмма синтетических первичных жирных спиртов
фракции C₇—C₉

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



1 — гексиловый; 2 — гептиловый; 3 — октиловый;
4 — нониловый; 5 — дециловый; 6 — undециловый

Черт. 4

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

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

РАЗРАБОТЧИКИ

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

ВНЕСЕН Министерством нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР

Член коллегии А.И. Лукашов

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

3. **ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Интегратор электронный.

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

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

Баня водяная.

Микрошприц МШ-10 по ТУ 2.833.160, газохром 101.

Линейка с ценой деления 1 мм по ГОСТ 17435.

Стакан Н-2—100 ТХС по ГОСТ 25336.

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

Чашка фарфоровая по ГОСТ 9147, № 5, вместимостью 250 см³.

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

Палочка стеклянная.

Хлороформ по ГОСТ 20015.

Эфир этиловый медицинский.

Толуол по ГОСТ 5789, ч.д.а.

Спирт амиловый с чистотой не менее 98 %.

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

Газ-носитель — азот газообразный по ГОСТ 9293, высший сорт.
 Воздух сжатый для питания контрольно-измерительных приборов.
 Водород по ГОСТ 3022, марки А или электролизный от генератора водорода типа СГС-2.

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

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

2.1. Пробы отбирают по ГОСТ 2517.

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

Взвешивание производят с погрешностью не более 0,01 г.

Приготовленную колонку стабилизируют в термостате хроматографа без подключения к детектору при расходе газа-носителя 50 см³/мин и многократном программировании температуры от 120 до 280 °С со скоростью 10—15 °С/мин в течение 15—20 ч. После этого колонку соединяют с детектором.

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

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.3. Режим работы газового хроматографа

Температура испарителя, °С:

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

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

Температура колонки, °С:

начальная для спиртов фракций

$C_5—C_6$ 50—55

$C_7—C_9$ 50—70

$C_{10}—C_{13}$ 70—90

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

конечная для спиртов фракций

$C_5—C_6$ 130—140

$C_7—C_9$ 160—170

$C_{10}—C_{13}$ 240—250

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

2.4. Градуировка прибора

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

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

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

Градуировочные коэффициенты первичных и вторичных спиртов одинаковой молекулярной массы равны.

Градуировочный коэффициент (K_i) для каждой примеси вычисляют по формуле

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

где S_i и $S_{\text{эт}}$ — площади пиков соответственно i -го спирта и вещества-эталоны, мм²;

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

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

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

где h_i — высота i -го компонента, мм;

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

S_i — площадь пика i -го компонента, мм²;

m_i — масштабный коэффициент чувствительности.

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

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

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

где M_i — молекулярная масса i -го спирта;

K_i — градуировочный коэффициент i -го спирта;

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

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

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

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

Для промывки микрошприца применяют этиловый эфир.

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

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

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

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

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

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

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

Чувствительность измерителя малых токов выбирают такой, чтобы высота максимальных пиков образца спиртов при заданном объеме пробы была не менее $2/3$ ширины диаграммной ленты.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

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

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

где n — число компонентов в смеси.

Массовую долю компонента вычисляют до первого десятичного знака.

4.2. Точностная характеристика метода. Сходимость

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

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

(Измененная редакция, Изм. № 2).

Ориентировочные значения градуировочных коэффициентов первичных спиртов

Число атомов углерода в молекуле спирта	Градуировочный коэффициент	Интервал концентрации, % масс.
1. Расчет площадей пиков с помощью электронного интегратора		
6	1,22	0,42—0,84
7	1,11	1,03—1,45
8	1,02	2,15—3,15
9	0,91	2,71—4,18
10	0,91	5,05—5,72
11	0,89	8,07—8,54
12	0,86	9,45—10,45
13	0,84	10,34—12,86
14	0,85	12,58—16,56
15	0,88	13,29—13,98
16	1,0	10,21—11,64
17	1,04	6,25—9,05
18	1,08	4,12—6,76
19	1,11	2,69—4,20
20	1,15	0,87—1,68
2. Расчет площадей пиков вручную		
6	1,53	0,42—0,84
7	1,43	1,03—1,45
8	1,33	2,15—3,15
9	1,09	2,71—4,18
10	0,93	5,05—5,72
11	0,92	8,07—8,54
12	0,87	9,45—10,45
13	0,85	10,34—12,86
14	0,90	12,58—16,56
15	0,92	13,29—13,98
16	1,0	10,21—11,64
17	1,11	6,25—9,05
18	1,25	4,12—6,76
19	1,45	2,69—4,20
20	1,72	0,87—1,68

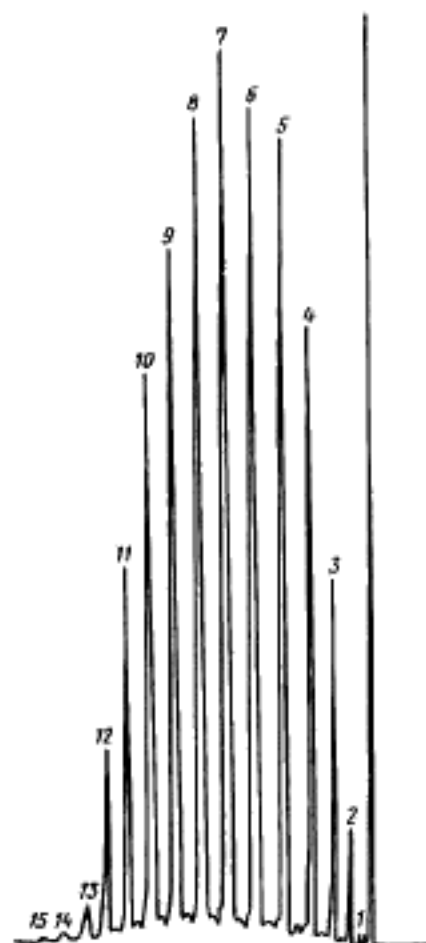
Примечание. Условия, в которых получены градуировочные коэффициенты: Хроматограф «Цвет-100»; колонка из нержавеющей стали длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм, заполненная сорбентом: 5 % массовой доли SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS (0,16—0,20 мм). Режим работы термостата колонки: программирование температуры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

(Измененная редакция, Изм. № 2).

ХРОМАТОГРАММЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ СПИРТОВ ФРАКЦИЙ
(C₁₀—C₁₈, C₁₂—C₁₆, C₁₀—C₁₃, C₇—C₉)Хроматограмма синтетических первичных
жирных спиртов фракции C₁₀—C₁₈

Условия анализа: хроматограф «Цвет-102», пламенно-ионизационный детектор, колонка длиной 1 м, заполненная 5 % силиконовым каучуком SE-30 на хроматоне N-AW-HMDS, температура колонки 125—280 °С, скорость программирования температуры 8 °С/мин, скорость газа-носителя 50 см³/мин.

(Изменения редакция, Изм. № 1).



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

Черт. 1