ОТРАСЛЕВОЙ СТАНДАРТ

ГАЗЫ.
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ ПРЕДЕЛЬНЫХ И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

ОСТ 26-04-2573-80

Издание официальное

1980

УТВЕРЖДЕН ВПО "Союзкриогенмаш" (Минхиммаш) и введен в действие приказом от 05.12.80 г. № 90

ИСПОЛНИТЕЛИ: В.Ф. Густов, д-р, техн., наук, Х.А. Степ, В.Ф. Полушкин, В.В. Кривохижин, В.И. Файнштейн, к.т.н., Д.И. Насумов, к.т.н., А.Д. Санфирова

СОГЛАСОВАН
ЦК профсоюза рабочих тяжелого машиностроения
Секретарь А.Н. Кошкин

УДК Группа Л 19

ОТРАСЛЕВОЙ СТАНДАРТ

ГАЗЫ. Хроматографический метод определения микропримесей предельных и непредельных углеводородов	ОСТ 26-04-2573-80 Взамен РТМ 26-04-33-72

Приказом Минхиммаш ВПО "Союзкриогенмаш"
от 05.12. 1980 г. № 90 срок введения установлен
с 01.07. 1981 г.

Настоящий стандарт устанавливает метод определения микропримесей предельных и непредельных углеводородов в газообразном и жидком воздухе, кислороде и других низкокипящих газах.

Сущность метода заключается в предварительном обогащении пробы микропримесями углеводородов в концентраторе или ловушке при низкой температуре с последующим хроматографическим разделением пробы и регистрацией с использованием детектора ионизации в пламени. Порог чувствительности метода составляет 10^{-10} мольных долей при пробе 10 $дм^3$.

Метод позволяет осуществить определение предельных и непредельных углеводородов в пробе на любом хроматографе с ионизационно-пламенным детектором, в частности:

– на лабораторном хроматографе типа "Цвет" или ЛХМ-8МД: от этана до углеводородов, содержащих семь углеродных атомов;

– на промышленном автоматическом хроматографе "Микро-3": от метана до углеводородов, содержащих семь углеродных атомов.

Издание официальное Перепечатка воспрещена

1. АППАРАТУРА И МАТЕРИАЛЫ

1.1. Для определения микропримесей предельных и непредельных углеводородов используют:

- хроматограф газовый. Детектор ионизации в пламени по ГОСТ 18950-73;

- концентратор из трубы нержавеющей стали, длиной 400 мм (черт. 1, приложение 1, рекомендуемое);

- футляр (черт. 4, приложение 2, рекомендуемое);

- счетчик газовый барабанный (с жидкостным затвором) типа ГСБ 400 по ТУ 25.04.ЭДI, 2261-78;

- пробоотборник жидкости (черт. 3, приложение 1, рекомендуемое);

- редуктор кислородный типа ДКП-1-65 по ГОСТ 13861-68;

- редуктор баллонный водородный одноступенчатый по ТУ 26-05-463-76;

- редуктор воздушный типа РС-250-58 по ТУ 25-02-1428-75;

- сосуд криогенный типа СК-16 по ГОСТ 16024-79;

- сосуд Дьюара стеклянный, 0,5 л по ТУ 26УССР-884-75;

- реометр стеклянный, лабораторный, на расход до 500 $см^3$/мин по ГОСТ 9932-75;

- баллоны газовые, 2-5 $дм^3$, P=20 МПа (200 $кгс/см^2$), среда нейтральная по ГОСТ 949-73;

- манометры пружинные образцовые по ГОСТ 6521-72;

- шприц медицинский, 5 мл по ТУ 64-2-76-75;

- секундомер типа С-II-1б по ГОСТ 5072-79;

- переходник стеклянный, с отверстием для резиновой пробки (черт. 2, приложение № 1, рекомендуемое);

- трубка резиновая, медицинская, диаметром 6x1 мм по ГОСТ 3399-76;

- трубка резиновая, вакуумная по ТУ 38-105881-75;

- шкаф сушильный, лабораторный по ГОСТ 7365-55;

- ткани из стеклянного волокна по ГОСТ 5.1544-72;
- твердый носитель: *

а) цветохром I к по ТУ-6-09-26-219-75;

б) цветохром II к по ТУ-6-09-26-219-75;

- 2,4 - диметилсульфолан (производство Англия, Австрия, ФРГ);
- триэтиленгликоль о ТУ 6-01-864-73;
- окись алюминия активная по ГОСТ 8136-76;
- калия гидрат окиси (кали едкое) по ГОСТ 9285-78;
- растворители:

а) эфир этиловый по ГОСТ 8981-78;

б) спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300-72;

в) ацетон технический по ГОСТ 2768-79;

- кислород жидкий, технический по ГОСТ 6331-78;
- азот газообразный, технический по ГОСТ 9293-74;
- водород технический, по ГОСТ 3022-70;
- воздух по ГОСТ 11882-73;
- этан по ТУ 6-09-2450-72;
- этилен по ТУ 6-09-2451-72;
- пропан по ТУ 6-09-2452-72;
- пропилен по ТУ 6-09-2453-72;
- н. бутан по ТУ 6-09-2446-72;
- изобутан по ТУ 6-09-2454-72;
- ацетилен по ГОСТ 5457-75;

2. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ

2.1. Подготовка сорбента для заполнения хроматографических колонок в лабораторных хроматографах типа "Цвет" и "ЛХМ-8МД".

2.1.1. Для приготовления сорбента используется носитель фракции 0,4-0,6 мм. Количество носителя на 20% должно превышать количество, указанное в п.2.4.1. Отобранный носитель взвешивают.

---

*Можно использовать также твердые носители ИНЗ-600, сферохром-2 и порохром-3, которые в настоящее время нашей промышленностью не выпускаются.

2.I.2. В стеклянной колбе емкостью 0,2 дм^3 (200 мл) взвешивают реактив 2,4 - диметилсульфолан в количестве 20% от массы твердого носителя и растворяют в растворителе, объемом равным объему твердого носителя.

2.I.3. В полученный раствор всыпают твердый носитель. При интенсивном перемешивании растворитель испаряют под тягой. Приготовленный сорбент сушат в токе сухого азота в течение 2-3 часов, с расходом азота не более I,7 см^3/с (I00см^3/мин)

2.I.4. Готовым сорбентом заполняют колонку и продувают в течение 2-3 суток током газа-носителя, с расходом не более I,7 см^3/с при температуре не выше 40°С.

2.2. Подготовка сорбента для наполнения хроматографической колонки в промышленном хроматографе "Микро-3".

2.2.I. Для подготовки сорбента следует использовать активную окись алюминия, которую дробят и отсеивают фракцию 0,25-0,5 мм. Полученную фракцию отмывают дистиллированной водой от пыли и обрабатывают I0% раствором соляной кислоты под тягой в течение 4-4,5 часов на водяной бане. Отмытый до нейтральной реакции сорбент сушат при температуре I30-I40^{o}С в сушильном шкафу в течение 2-2,5 часов.

2.2.2. В колбе емкостью 0,5 дм^3(500 мл), в небольшом количестве воды (на 80 мл воды I00 г Al_2O_3) растворяют едкий калий в количестве 3% от массы окиси алюминия. Затем помещают в колбу охлажденную фракцию окиси алюминия. Колбу встряхивают 20-30 мин и оставляют стоять 5-6 часов.

2.2.3. Готовый сорбент сушат в сушильном шкафу при температуре I00-I20^{o}С и активируют при температуре 345-355°С в муфельной печи до постоянного веса. Готовым сорбентом заполняют хроматографическую колонку и прогревают в течение 2-2,5 ч при температуре II0-I20^{o}С в токе сухого газа-носителя с расходом не более I,7 см^3/с.

2.3. Подготовка сорбента для заполнения концентраторов

2.3.I. Для приготовления сорбента необходимо взять при-

мерно 70 см^3 твердого носителя фракции 0,4–0,6 мм. Отобранный носитель взвешивают.

2.3.2. В стеклянной колбе, емкостью 0,2 дм^3 (200 мл), взвешивают триэтиленгликоль в количестве 30% от массы твердого носителя и растворяют в растворителе, объемом равным объему твердого носителя.

2.3.3. В полученный раствор всыпают твердый носитель. При интенсивном перемешивании растворитель испаряют под тягой. Готовый сорбент сушат в сушильном шкафу при температуре 35–50°С в течение 2–3 часов.

2.4. Заполнение хроматографических колонок

2.4.1. Количество сорбента, засыпаемого в колонку, рассчитывают по формуле:

$$G = 0{,}785 d^2 L \rho ;$$

где

G – количество сорбента, г;

d – внутренний диаметр колонки, см;

L – длина колонки, см;

ρ – плотность набивки, г/см^3; ρ = 0,5 г/см^3;

2.4.2. Колонки заполняют сорбентом через специальные, прилагаемые к хроматографу воронки, навинчивающиеся на штуцеры колонок.

Засыпают сорбент небольшими порциями, до полного заполнения, слегка постукивая по колонке деревянным молотком. Концы колонки на глубину 8–12 мм следует закрыть стекловолокном, предупреждая попадание твёрдых частиц из колонки в газовые коммуникации и детектор.

2.5. Заполнение концентраторов

2.5.1. Концентраторы заполняют сорбентом, аналогично колонке, при помощи стеклянной воронки, соединённой с концентратором короткой медицинской, резиновой трубкой. С обоих кон-

цсв концентратора над слоем сорбента оставляют 20–30 мм. Поверх слоя сорбента накладывают слой стекловолокна толщиной 8–12 мм.

2.5.2. Заполненные концентраторы продувают в течение 5–8 часов сухим азотом комнатной температуры с расходом не более 1,7 $см^3/с$ (100 $см^3/мин$).

2.5.3. На концы заполненного концентратора надевают трубки резиновые вакуумные, длиной 40–50 мм каждая. На трубки надевают стеклянные переходники (черт. 2, приложение 1, рекомендуемое) для подсоединения к месту отбора пробы и к газовому счётчику.

Для предупреждения попадания атмосферной влаги в концентратор, находящийся в нерабочем состоянии, его следует заглушить медицинской резиновой трубкой, надев её на свободные концы стеклянных переходников.

2.6. Приготовление поверочной смеси с эталонными компонентами

2.6.1. Смесь готовят объемно-манометрическим методом в газовых баллонах, емкостью 2–5 литров, рассчитанных на рабочее давление 10–15 МПа (100–150 $кгс/см^2$).

2.6.2. Баллоны должны быть освидетельствованы в соответствии с правилами устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением.

2.6.3. Срок годности смеси не более одного года. По истечении этого срока содержание эталонного компонента в смеси проверяется абсолютным методом, например, на фотокалориметре.

2.6.4. Минимальное давление в баллоне, при котором прекращается использование смеси без проверки содержания эталонного компонента абсолютным методом, не менее 0,5 МПа (5 $кгс/см^2$).

2.6.5. Не допускается использование смеси при давлении в баллоне ниже 0,2 МПа (2 $кгс/см^2$).

2.6.6. Содержание эталонных компонентов в смеси должно быть не более 0,01% объёмных. В качестве эталонных компонентов используют чистые газы, которыми могут быть предельные углеводороды (н. алканы) до н.-бутана включительно. Число компонентов в смеси должно быть не менее двух. Общее число компонентов в смеси, используемых при качественной расшифровке результатов анализа пробы, неограничено. Присутствие ацетилена в смеси обязательно.

2.6.7. В соответствии с объёмом баллона и принятым давлением в баллоне рассчитывают необходимое количество чистых газов, принимаемых за эталонные компоненты, по формуле:

$$q = c \cdot 10^{-3} \cdot E \cdot P, \text{ см}^3;$$

где q - количество чистых газов, нсм^3;

c - расчётная концентрация эталонного компонента в смеси, нсм^3/нм^3;*

E - емкость баллона, дм^3(л);

P - расчётное абсолютное давление смеси в баллоне, кгс/см^2;*

2.6.8. Для приготовления поверочной смеси баллон вакуумируется до остаточного давления 266-667 Па (2-5 мм рт.ст.), затем заполняется сухим азотом и повторно вакуумируется. Вентиль баллона закрывают. Далее на вентиль баллона навёртывают металлическую гайку с заглушкой из вакуумной резины (можно использовать пробки от пузырька пенициллина). Открывают вентиль баллона. Через заглушку на вентиле баллона вводят шприцем подготовленный компонент. Не закрывая вентиль баллона, вынимают шприц из заглушки. Отбирают шприцем следующий компонент и снова вводят в баллон через заглушку. После ввода последнего компонента смеси, отсоединяют шприц, не вынимая иглы шприца из заглушки, и через иглу доводят давление в баллоне до атмосферного. Затем баллон подсоединяют через переходник с образцовым манометром к баллону с азотом и заполняют до расчетного давления.

---

* при 20°С и 1013 гПа (760 мм рт.ст.)

2.6.9. Подготовленную поверочную смесь выдерживают в течение 7-10 дней для равномерного распределения компонентов в объеме баллона. По истечении этого срока, поверочную смесь проверяют абсолютным методом (например, на фотокалориметре) либо на хроматографе с использованием ранее приготовленной поверочной смеси. За точность приготовления при проверке абсолютным методом принимают точность этого метода. В противном случае точность приготовления смеси принимается равной ±10%.

3. ОТБОР ПРОБ

3.1. Общие требования

3.1.1. Отбор проб на анализ на блоках разделения воздуха производится только из пробоотборных вентилей, указанных в инструкции завода-изготовителя.

3.1.2. Анализируемый газ из пробоотборных вентилей, из которых инструкцией завода-изготовителя предусмотрен систематический контроль за содержанием углеводородов, может быть доставлен по трубкам в лабораторию. Трубки, по которым подается анализируемый газ, должны быть обезжирены в соответствии с ОСТ 26-04-312-71.

3.1.3. Расход газа по трубкам должен быть постоянным, независимо от того, отбирается в данный момент проба на хроматограф или нет, и составлять не менее 1 л/мин. При длине трубок более 100 м расход газа рассчитывается по формуле:

$$Q \geqslant 0{,}2\,\ell F;$$

где Q – расход, $м^3$/мин; ℓ – длина трубки, м; F – площадь сечения трубки, $м^2$.

3.1.4. Эксплуатация пробоотборных устройств, предназначенных для газификации жидких проб, должна осуществляться в полном соответствии с указаниями завода-изготовителя. Отбор проб из пробоотборных устройств может производиться не ранее, чем через 3 часа после их включения в работу.

3.2. Отбор газообразных проб

3.2.1. К пробоотборному вентилю и к газовому счетчику

подсоединяют концентратор. Если газ влажный, концентратор подсоединяют к пробоотборному вентилю через осушительный патрон с едким калием. С помощью реометра или газового счетчика и секундомера устанавливают расход газа не более 5,8 $см^3/с$ (350 $см^3/мин$).

3.2.2. Затем концентратор помещают на 2/3 его высоты в сосуд Дьюара, заполненный жидким кислородом. Объем газа определяют по показаниям газового счетчика, при этом начало отсчета показаний счетчика соответствует моменту охлаждения концентратора до температуры жидкого кислорода, которую определяют по прекращению бурного кипения жидкости в сосуде Дьюара.

3.3. Отбор проб кислорода

3.3.1. При отборе пробы газообразного кислорода, во избежание конденсации кислорода, концентратор охлаждают в футляре, помещенном в сосуде Дьюара с кислородом (черт.4, приложение 2, рекомендуемое).

Уровень жидкого кислорода в сосуде Дьюара должен быть таким, чтобы глубина погружения футляра в кислород в течении всего времени отбора пробы была не менее 200 мм.

3.3.2. Для отбора пробы концентратор подсоединяют к газовому счетчику и к пробоотборному вентилю.

Устанавливают расход через концентратор не более 5,8 $см^3/с$ (350 $см^3/мин$) и отбирают необходимое количество кислорода.

3.3.3. По окончании отбора пробы концентратор отсоединяют от кислородной линии и продувают азотом. Расход азота не более 1,7 $см^3/с$ (100 $см^3/мин$), количество не менее 0,5 $дм^3$ (л).

3.3.4. Азот, используемый для продувки концентратора в этом случае и во всех последующих, не должен содержать углеводороды тяжелее пропана и концентрация их в азоте не должна превышать 0,05 мг "С"/$м^3$.

3.3.5. Допускается отбор проб в стеклянные пипетки

объемом 0,5-0,75 л. При этом пипетку продувают 5-кратным объемом кислорода, после чего закрывают входной и выходной краны пипетки. Из пипетки пробы отбираются непосредственно в концентратор. Концентратор без футляра опускают в сосуд Дьюара с жидким кислородом и подсоединяют одним концом к реометру, соединенному с газовым счетчиком, а другим к выходному крану на пипетке. Входной кран пипетки подсоединяют к азотной линии.

Открывают входной и выходной краны пипетки и пропускают через нее азот объемом, равным 4-кратному объему пипетки, с расходом не более 5-5,8 $см^3/с$ (300-350 $см^3/мин$). Концентратор отсоединяют и переносят к хроматографу для анализа.

3.3.6. В зависимости от характера изменения концентрации в потоке за время отбора пробы, результат анализа пробы из пипетки может быть меньше или больше результата, полученного при анализе пробы, отбираемой в концентратор. Поэтому, при исследованиях, возможность применения метода отбора пробы в пипетку должна быть специально проработана. В эксплуатационных условиях возможно применение обоих методов отбора проб.

3.4. Отбор жидких проб

3.4.1. Жидкие пробы отбирают стеклянным пробоотборником (черт. 3, приложение 1, рекомендуемое). Пробоотборник должен быть предварительно откалиброван на объемы жидкости 1,0; 2,5; 5,0.

3.4.2. Анализируемую жидкость заливают в два цилиндрических сосуда Дьюара, охлажденные предварительно этой же жидкостью.

3.4.3. Пробоотборник охлаждают в одном из сосудов Дьюара с жидкостью, опустив его таким образом, чтобы жидкость через центральную трубку не попадала в пробоотборник.

3.4.4. Охлажденный пробоотборник переносят в другой сосуд Дьюара и погружают в кислород.

3.4.5. Набирают в пробоотборник через центральную трубку необходимый объем жидкости.

3.4.6. Концентратор, помещенный в футляр, охлаждают в сосуде Дьюара с жидким кислородом в течение 10 мин.

Уровень жидкого кислорода в сосуде Дьюара должен быть таким, чтобы глубина погружения футляра в кислород в течение всего времени отбора пробы была не менее 200 мм.

3.4.7. Охлажденный концентратор соединяют с газовым счетчиком и с пробоотборником, находящимся в жидком кислороде. Центральная трубка пробоотборника глушится с помощью медицинской резиновой трубки с зажимом на ней. Затем пробоотборник, с целью испарения пробы жидкости, помещают в сосуд со стекловолокном, охлажденным жидким кислородом. Расход газа, образовавшегося при испарении жидкости, через концентратор зависит от глубины погружения пробоотборника в стекловолокно и не должен превышать 5-5,8 $см^3/с$ (300-350 $см^3/мин$). Количество кислорода, прошедшего через концентратор, определяют по газовому счетчику.

3.4.8. Далее пробоотборник продувают азотом с расходом его не более 3,3 $см^3/с$ (200 $см^3/мин$) до полного отепления пробоотборника.

3.4.9. Отсоединяют концентратор и, не вынимая футляр с концентратором из жидкого кислорода, переносят к хроматографу для анализа отобранной пробы.

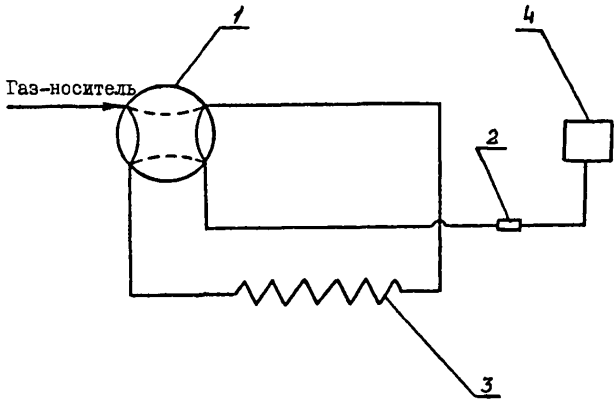
4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Включают и готовят к работе хроматограф в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору. Включать нагрев термостата колонок не следует.

4.2. При анализе отобранной пробы на лабораторном хроматографе концентратор подсоединяют к кранам ввода пробы, расположенным на линии газа - носителя хроматографа, и продувают газом-носителем в течение 3-4 мин.

4.2.1. Сосуд Дьюара с жидким кислородом заменяют

СХЕМА ОБРАТНОЙ ПРОДУВКИ



I. Кран четырехходовой

2. Капилляр

3. Колонка

4. Детектор

Черт. I

сосудом с водой комнатной температуры от 20 до 30°С. Во время опускания концентратора в воду включают секундомер.

4.2.2. Отмечают на хроматограмме время появления отдельных пиков.

5. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АНАЛИЗА С ОБРАТНОЙ ПРОДУВКОЙ

5.1. Применение метода анализа с обратной продувкой возможно при отсутствии в течение года в пробах жидкого кислорода углеводородов ацетиленового ряда, что должно быть подтверждено заключением заводской лаборатории, утвержденным главным инженером предприятия. Кроме того, при использовании метода анализа с обратной продувкой необходима периодическая (не реже одного раза в неделю) проверка состава углеводородов в пробах жидкого кислорода. Проверка проводится на колонке, в которой в качестве сорбента используют твердый носитель с фазой 2,4-диметилсульфолан с идентификацией всех пиков углеводородов.

5.2. При применении метода анализа с обратной продувкой допускается использование в качестве сорбента активной окиси алюминия, обработанной 3% весовых едкого калия, при соблюдении условий п.5.1.

5.3. Для проведения анализа с использованием метода обратной продувки на хроматографах типа "Цвет" или "ЛХМ-8МД", на которых газовой схемой не предусмотрена обратная продувка хроматографической колонки, необходимо смонтировать схему в соответствии с черт. 1, с установкой четырехходового крана. При этом на линии газа-носителя перед детектором необходимо создать сопротивление, равное или превышающее сопротивление хроматографической колонки. Такое сопротивление обеспечивается капилляром (2). Подбор капилляра производится на месте и пригодность его определяется по отсутствию затухания пламени в детекторе при переключении четырехходового крана.

5.4. В газовой схеме автоматического хроматографа "Микро-3" предусмотрено применение метода анализа с обратной продувкой компонентов, начиная с углеводородов с пятью углеродными атомами.

5.5. На лабораторном хроматографе анализ проводится в порядке, оговоренном в п.4.2. до регистрации углеводорода, идентифицируемого на хроматограмме как цис-2—бутен. Затем поворотом четырехходового крана меняется направление потока газа-носителя на обратное. Газ-носитель, проходя по колонке, собирает углеводороды в один общий пик и переносит их к детектору. После регистрации на хроматограмме общего пика, отвечающего суммарному содержанию углеводородов группы C_5-C_7, хроматограф готов к проведению нового анализа.

6. РАСШИФРОВКА ХРОМАТОГРАММ

6.1. При использовании колонки, заполненной твердым носителем с неподвижной фазой 2,4-диметилсульфолан, расшифровку хроматограмм осуществляют по временам удерживания компонентов.

Время удерживания должно быть предварительно рассчитано и сведено в таблицу. Время удерживания i -го компонента (t_i) определяют из соотношения:

$$\frac{t_i - t_o}{t_{эт} - t_o} = \frac{v_i}{v_{эт}} ;$$

$$t_i = \frac{v_i}{v_{эт}}(t_{эт} - t_o) + t_o ;$$

где t_o - время удерживания несорбирующего компонента, с; $t_{эт}$ - время удерживания эталонного компонента, с; v_i - относительный объем удерживания " i " компонента по табличным данным (см. таблицу приложение 3, рекомендуемое); $v_{эт}$ - относительный объем удерживания эталонного компонента.

6.2. Время удерживания несорбирующего компонента определяют по предварительно определенному времени удерживания поверочной смеси, например, этана и ацетилена:

$$t_o = \frac{v_a \cdot t_{эт} - v_{эт} t_a}{v_a - v_{эт}} , \quad c;$$

где v_a, $v_{эт}$ - относительные объемы удерживания ацетилена и этана; t_a, $t_{эт}$ - время удерживания ацетилена и этана, определяемые из анализа поверочной смеси.

6.3. При использовании однокомпонентной поверочной смеси за время удерживания несорбирующегося компонента принимают время удерживания кислорода из воздуха, определяемое опытом. Для этого концентратор нужно подсоединить к хроматографу и продуть газом-носителем. Через переходник с резиновой пробкой ввести шприцем в концентратор 2-5 см^3 воздуха. Одновременно с вводом пробы воздуха включить секундомер, отметить на хроматограмме время появления максимума пика кислорода, принимаемое за время удерживания несорбирующегося компонента.

6.4. Расшифровка хроматограмм, при использовании колонки, заполненной активной окисью алюминия, и обратной продувкой высококипящих компонентов, осуществляется по анализу поверочной смеси, приготовляемой на предприятии или по подобию хроматограммы анализа пробы хроматограмме смеси, приводимой в инструкции к хроматографу "Микро-3", и выполненной при условиях, аналогичных условиям анализа пробы.

7. РАСЧЕТ ХРОМАТОГРАММ

7.1. Расчет содержаний углеводородов в пробе по площадям пиков на хроматограмме производится по предельному (до н.бутана включительно) эталонному компоненту поверочной смеси. Расчет производят по формулам:

$$c = \frac{5 \cdot 10^{-4} \cdot C_{эт} \cdot V \cdot n_{эт} \cdot S_i}{S_{эт} \cdot V_{пр}}, \text{ мг, } C/м^3;$$

где c_i - концентрация искомого компонента;* $c_{эт}$ - концентрация эталонного компонента, см^3/м^3;* V - объем поверочной смеси, см^3;* $n_{эт}$ - число углеродных атомов эталонного компонента; S_i - площадь пика "i" компонента, мм^2; $S_{эт}$ - площадь пика эталонного компонента, мм^2; $V_{пр}$ - объем анализируемой газообразной пробы, дм^3(л); $5 \cdot 10^{-4}$ - коэффициент перевода из см^3/м^3 в мг "С"/м^3 и литр в м^3;

или $$c_i = \frac{4{,}28 \cdot 10^{-4} \cdot C_{эт} \cdot V \cdot n_{эт} \cdot S_i}{S_{эт} \cdot V_{пр}}, \text{ мг "С"/дм}^3\text{ж.}O_2.$$

---

* при 20°С и 1013 гПа (760 мм рт.ст.)

7.2. В случае зашкаленных пиков, их площадь рассчитывают по формуле:

$$S = \frac{b^2 \cdot h}{2(b-a)}, \ мм^2;$$

где h – высота пика, мм; b – ширина пика у основания, мм; a – ширина пика у вершины, мм.

7.3. Коэффициенты вариации метода анализа микропримесей углеводородов приведены в табл. I.

Таблица I

Площадь пика, $мм^2$	0-50	5I-I00	I0I-300	30I-I200
Коэффициент вариации метода, %	2I,5	I6	II,5	II

7.4. При расчете погрешности результата анализа используются формулы:

$$S = \frac{V \cdot \bar{X}_n}{100}; \qquad \varepsilon \pm \frac{2 \cdot S}{\sqrt{n}},$$

где S – квадратичное отклонение отдельного результата в серии определений; $\bar{X}_n$ – средний арифметический результат из n определений; n – число параллельных определений, выполненных при анализе; ε – абсолютная погрешность результата анализа; V – коэффициент вариации метода, %.

8. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

8.I. Общие требования

8.I.I. К работе на хроматографе с ионизационно-пламенным детектором допускаются лица, достигшие I8 лет, обученные работе на хроматографе и прошедшие инструктаж по технике безопасности.

8.I.2. Помещение, в котором размещаются хроматографы, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией и соответствовать требованиям стандартов по пожаробезопасности ГОСТ I2.I.004-76 и по взрывобезопасности ГОСТ I2.I.0I0-76

8.I.3. Размещение хроматографа в помещении и разводку коммуникаций согласуют в отделе техники безопасности.

8.2. Работа с водородом

8.2.1. В хроматографе с ионизационно-пламенным детектором используют водород. Расход водорода составляет 0,5-0,80 $см^3$/с (30-50 $см^3$/мин) при давлении до 4 $кгс/см^2$ (0,4 МПа). Чистый водород не взрывается, однако смесь водорода с воздухом или кислородом пожаро-и взрывоопасна. Пределы взрываемости смесей приведены в табл. 2.

Таблица 2

Наименование смесей	Нижний предел по водороду, %	Верхний предел по водороду, %
Водород+воздух	4,0	76,0
Водород+кислород	4,5	95,0

8.2.2. Водород следует хранить вне здания в специальном баллоне, емкостью не более 40 $дм^3$, установленном в металлическом шкафу с вентиляционными отверстиями в верхней части.

8.2.3. Допускается подача водорода на хроматограф из малолитражного баллона емкостью не более 2 $дм^3$, установленного в одном помещении с хроматографом. Наполнение водородом малолитражных баллонов проводят по специальной инструкции. Количество водорода в баллоне, находящемся в помещении, не должно превышать 0,4% от объема помещения.

8.2.4. В случае пожара в помещении, где установлен хроматограф, или в соседних помещениях следует немедленно закрыть вентиль на баллоне с водородом, находящемся в помещении, отсоединить от коммуникаций и вынести его из здания.

Если баллон установлен вне здания, закрыть вентиль на линии подачи водорода на хроматограф и вентиль баллона.

8.2.5. Коммуникации, подводящие водород к хроматографу, необходимо выполнять из металлических трубок с минимальным количеством соединений. Давление в этих коммуникациях не должно превышать давления, указанного в инструкции к хроматографу.

8.2.6. Редуктор должен устанавливаться непосредственно

на баллоне. На редукторе должна быть смонтирована дроссельная шайба, ограничивающая расход водорода до 1,7 $см^3/с$ (100 $см^3/мин$). В помещении на линии подачи водорода должен быть установлен отсекающий вентиль, расположенный в удобном для обслуживания месте, и манометр.

8.2.7. Если газопровод и коммуникации внутри хроматографа используются впервые, необходимо их предварительно продуть и опрессовать азотом.

8.2.8. Необходимо еженедельно проверять герметичность трубопроводов, подводящих водород к хроматографу, используемой арматуры и коммуникаций внутри хроматографа. Проверка герметичности должна регистрироваться в специальном журнале.

8.3. Работа с кислородом

8.3.1. В помещении, где установлен хроматограф, допускается размещать не более трех криогенных сосудов с жидким кислородом, емкостью 15 $дм^3$ каждый. Не используемые при работе сосуды следует вынести из помещения.

8.3.2. Так как кислород пропитывает одежду и волосы и они могут воспламеняться при работе с огнем, после работы с кислородом следует выйти из помещения и проветрить одежду в течение 25-30 мин.

8.3.3. Наличие масла на пробоотборнике сжиженных газов не допускается.

8.4. Отбор проб

8.4.1. Отбор жидких проб из воздухоразделительной установки производит аппаратчик в присутствии лаборанта. При отборе проб, для защиты рук и лица от возможных ожогов, необходимо использовать рукавицы ГОСТ 12.4.010-70 и защитный щиток ГОСТ 12.4.023-76 или очки ГОСТ 12.4.013-75 .

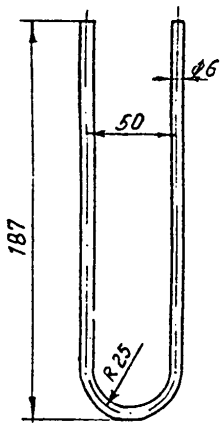
8.4.2. При отборе жидких проб не следует стоять напротив штуцера, во избежание ожогов при выбросе жидкости.

8.4.3. При работе со стеклянными сосудами Дьюара необходимо обмотать их изоляционной лентой.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

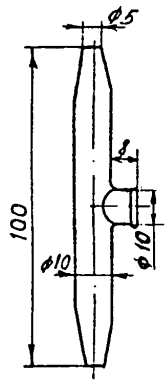
Рекомендуемое

Концентратор



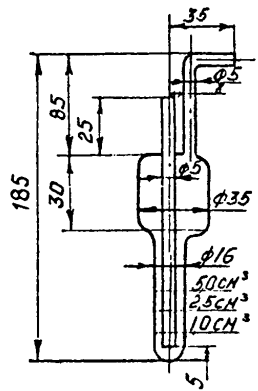
Черт. I

Переходник стеклянный



Черт. 2

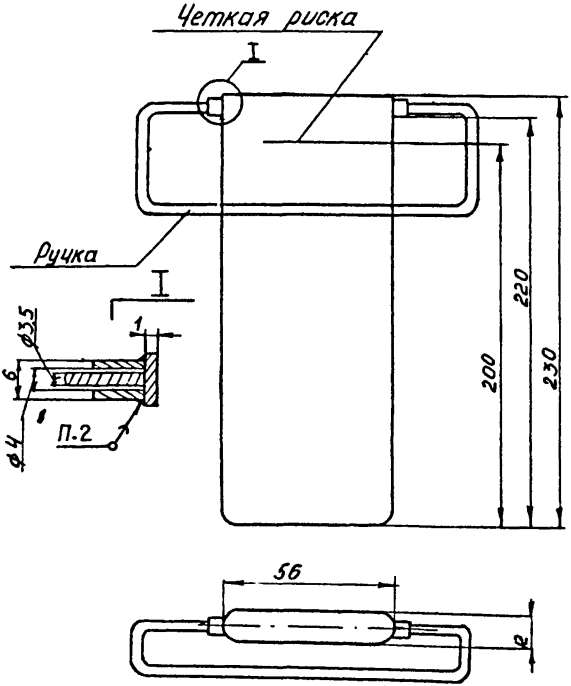
Пробоотборник жидкости



Черт. 3

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
Рекомендуемое

Ф У Т Л Я Р



ПРИЛОЖЕНИЕ 3
Рекомендуемое

ТАБЛИЦА

удерживаемых объемов углеводородов относительно н-пентана при 25°С на диметилсульфолане

Продолжение

Наименование углеводородов	Удерживаемый объем
I. Этан	0,04
2. Этен (этилен)	0,06
3. Пропан	0,I3
4. Пропен (пропилен)	0,22
5. Изобутан	0,24
6. Н-бутан	0,38
7. Этин (ацетилен)	0,49
8. I-бутен (бутилен)	0,60
9. 2-метилпропен (изобутилен)	0,64
I0. 2-метилбутан (изопентан)	0,75
II. Транс-2-бутен	0,78
I2. Цис-2-бутен	0,92
I3. Н-Пентан	I,00
I4. 3-метил-I-бутен	I,03
I5. Транс-I,2-диметилциклопропан	I,23
I6. 2,2-диметилбутан	I,34
I7. I,3-бутадиен	I,35
I8. Пропин	I,49
I9. I - пентан	I,53
20. 3,3 диметил-I-бутен	I,70
2I. 2-метил-I-бутен	I,77
22. 2-метилпентан	I,87
23. 2,3-диметилбутан	I,90
24. Транс-2-пентан	I,90
25. I,2-бутадиен	2,02
26. Цис-2-пентан	2,09
27. 3-метилпентан	2,26
28. I,4-пентадиен	2,29
29. 2-метил-2-бутен	2,40
30. Н-гексан	2,60
3I. I,I диметилциклопентан	2,69
32. 3-метил-I-пентан	2,7I
33. 4-метил-I-пентан	2,73
34. Циклопентан	2,93
35. 4-метил-цис-2-пентан	2,93
36. 4-метил-транс-2-пентен	3,04
37. I - бутен	3.I5
38. 2,3-диметил-I-бутен	3,30
39. 2,4-диметилпентан	3,27
40. Метилциклобутан	3,88
4I. 2-метил-I,3-бутадиен	3,90
42. 2,2.3 триметилбутан	3,92

продолжение

Наименование углеводородов	Удерживаемый объем
43. I - гексен	4,05
44. 3-метил-I-бутен	4,09
45. 3-метил-I,2- бутадиен	4,II
46. Циклопентен	4,I7
47. 2 метил-I-пентен	4,17
48. 4,4-диметил, транс-2-пентан	4,3I
49. Транс-3-пексен	4,34
50. Цис-3-гексен	4,53
5I. Транс-2-гексен	4,62
52. Метилциклопентан	4,64
53. 2-этил-I-бутен	4,77
54. I,2 пентадиен	5,00
55. 2-метил-2-пентан	5,05
56. 2,3-пентадиен	5,I5
57. 3,3-диметилпентан	5,I6
58. Цис-2-гексен	5,25
59. I-транс-3-пентадиен	5,32
60. 2-транс-3-метилпентан	5,45
6I. 3,3-диметил-Iпентен	5,45
62. 2-метилгексан	5,50
63. 3-метилгексан	5,50
64. 2,4-диметил-I-пентан	5,52
65. 2,3-диметил-пентан	5,55
66. 2-бутин	5,65
67. I-Цис-3-пентадиен	5,96
68. 3-метил-I-циклопентен	5,98

продолжение

Наименование углеводородов	Удерживаемый объем
69. 2-цис-3-метилпентен	6,06
70. 1,5-гексадиен	6,28
7I. 3-этил-I-пентен	6,53
72. 2,3,3-триметил-I-бутен	6,54
73. 3-этилпентан	6,55
74. Н-гептан	6,63
75. Циклогексан	6,67
76. 2,4-диметил--2-пентен	6,83
77. 2,3-диметил-2-бутен	7,43
78. 2,3-диметил-1-пентен	7,43
79. I,3-циклопентадиен	7,63
80. 4-метил-I-гексен	8,I2
8I. I-пентин	8,32
82. I-гептен	9,28
83. 3,4-диметил, транс-2-пентен	9,73
84. I-метилциклопентен	9,80
85. Цис-3-гептен	I0,00
86. 3,4-диметил, цис-2-пентен	I0,0I
87. 2-этил-I,3-бутадиен	I0,20
88. I-метил-I-циклопентен	I0,40
89. 2-метил-I--гексен	I0,70
90. 3-метил-транс--3гексен	I0,70

продолжение

Наименование углеводородов	Удерживаемый объем
91. Метилциклогексан	10,90
92. Транс-3-гептен	11,00
93. 2-пентин	11,30
94. 2,3-диметил-1,3-бутадиен	11,40
95. 3-метил-транс-2-гексен	11,80
96. 3-метил-цис-2-гексен	11,80
97. 2-метил-2-гексен	11,80
98. Транс-2-гептен	11,85
99. 1-гептин	11,90
100. Этилциклопентан	12,30
101. 1,2-гексадиен	12,40
102. 2,2-этил-1-пентен	12,70
103. Цис-2-гептен	12,90

продолжение

Наименование углеводородов	Удерживаемый объем
104. Цис-1,3-гексадиен	12,90
105. 3-этил-2-пентен	12,90
106. 3-метил-3-цис-гексен	13,20
107. Циклогексен	13,90
108. 2,3-диметил-2-пентен	14,25
109. 2-этил-1,3-бутадиен	15,70
110. Н-Октан	16,20
111. 4-метил-1,3-пентадиен	16,70
112. 3-гексин	18,60
113. 2-транс-транс-4-гексадиен	18,80
114. 2-метил-1,3-циклопентадиен	19,00
115. 1-гексин	21,30

ПЕРЕЧЕНЬ
ссылочных нормативно-технических документов (НТД)

Обозначение	Наименование	Лист (страница)
ГОСТ 12.1.004-76	Пожароопасность. Общие требования	18
ГОСТ 12.1.010-76	Взрывобезопасность. Общие требования	18
ГОСТ 12.4.010-70	Рукавицы специальные	20
ГОСТ 12.4.013-75	Очки защитные	20
ГОСТ 12.4.023-76	Щитки защитные	20
ГОСТ 5.1544-72	Ткани из стекляного волокна электроизоляционные	4
ГОСТ 949-73	Баллоны стальные малого и среднего объема для газов на P_{p_2} 20 МПа (200 кгс/см^2)	3
ГОСТ 2768-79	Ацетон технический	4
ГОСТ 3022-70	Водород технический	4
ГОСТ 3399-76	Трубки медицинские резиновые	3
ГОСТ 5072-79	Секундомеры механические. Технические условия	3
ГОСТ 5457-75	Ацетилен растворенный и газообразный технический	4
ГОСТ 6331-78	Кислород жидкий, технический и медицинский	4
ГОСТ 6521-72	Манометры пружинные образцовые	3
ГОСТ 7365-55	Шкаф сушильный лабораторный	4

Обозначение	Наименование	Лист (страница)
ГОСТ 8136-76	Окись алюминия активная	4
ГОСТ 8981-78	Эфир этиловый	4
ГОСТ 9285-78	Калия гидрат окиси технический	4
ГОСТ 9293-74	Азот газообразный и жидкий	4
ГОСТ 9932-75	Реометры стеклянные лабораторные	3
ГОСТ 11882-73	ГСП. Воздух для питания пневматических приборов и средств автоматизации	4
ГОСТ 13861-68	Редукторы баллонные для газопламенной обработки	3
ГОСТ 16024-79Е	Сосуды криогенные. Технические условия	3
ГОСТ 17784-72	Приборы для поглащения газов и паров воды	3
ГОСТ 18300-72	Спирт этиловый ректификованный технический	4
ГОСТ 18950-73	Хроматографы газовые. Детектор ионизации в пламени	3
ТУ-6-01-864-73	Триэтиленгликоль	4
ТУ-6-09-26-219-75	Цветохром I к	4
ТУ-6-09-26-219-75	Цветохром II к	4
ТУ-6-09-2446-72	Н-бутан	4
ТУ-6-09-2450-72	Этан	4
ТУ-6-09-2451-72	Этилен	4
ТУ-6-09-2452-72	Пропан	4
ТУ-6-09-2453-72	Пропилен	4
ТУ-6-09-2454-72	Изобутан	4

Обозначение	Наименование	Лист (страница)
ТУ 21УССР-884-75	Сосуд Дьюара стеклянный	3
ТУ 25-02-1428-75	Редуктор воздушный	3
ТУ 25-04-3ДI,226I--78	Счетчик газовый барабанный (с жидкостным затвором) типа ГСБ-400, экспортное дополнение	3
ТУ 26-05-463-76	Редуктор баллонный водородный одноступенчатый	3
ТУ 38-I0588I-75	Трубка резиновая, вакуумная	4
ТУ 64-2-76-75	Шприц медицинский	3

ЛИСТ РЕГИСТРАЦИИ ИЗМЕНЕНИЙ

Изм.	Номер листов (страниц)				Номер документа	Подпись	Дата	Срок введения изменения
	изменённых	заменённых	новых	аннулированных				