

МИНИСТЕРСТВО ПО ПРОИЗВОДСТВУ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

ОКП 24 2353 0100

УДК 661.7.547.594.3
Группа Д 21
Зарегистрировано в МЦСМ
за № _____
от "___" _____ 1988 г.

СОГЛАСОВАНО

УТВЕРЖДАЮ

1036/86

ГИНЦВЕТМЕТ

Г И А П

Зиметатель директора
по НИР

директор по НИР

письмо
№ 00-19-768 О.К. Соколов
"22" 03 1988 г.



И.М. Кисель
1988 г.

ИЗВЕЩЕНИЕ № I

об изменении ТУ П13-03-358-83 "Циклогексанол-ректификат"

Срок введения с 01.01.1989 г.

СОГЛАСОВАНО

РАЗРАБОТАНО

Химико-фармацевтический
комбинат "Агрихин"
Главный инженер

Г И А П

письмо
№ 89/33 В.А. Быков
"10" 03 1988 г.



директор ГИАП
М.А. Бидков
1988 г.

Зрянковский свинцовый
комбинат
Начальник ТО

Заведующий ГНИО-4

письмо
№ 17-17/88 Д.И. Фильшин
"21" 03 1988 г.

Н.А. Луианов
"15" 09 1988 г.

Воронежский завод СК
Главный технолог

Заведующий НИО-9

письмо
№ 15/11-1-543 Г.М. Грачев
"20" 07 1988 г.

О.А. Добровольский
"___" ___ 1988 г.

Мекинское ПО "Азот"
Главный инженер

письмо
№ 91-2383 Б.И. Дурье
"02" 09 1988 г.

Зарегистрировано
МЦСМ Госстандарта
240667/01 от 22.09.88 19 г.

Лист № подл. Подпись и дата Владельца

808-241
13.10.88

СОГЛАСОВАНО

Продолжение титульного листа
Известия № I об изменении
ТУ 113-02-358-83

Северодонецкое ПО "Азот"
Главный инженер
телеграмм № 10082 Б.М.Блох
" 15 " 09 1988г

Госприемка
на Северодонецком ПО "Азот"
Руководитель
письмо № 347 В.И.Шаповалов
" 16 " 08 1988г

Дзержинское ПО "Капролактамы"
Главный инженер
телеграмм № 11561 А.Д.Макаров
" 31 " 08 1988г

Шиф. № коп.	Подпись и дата. Взамен шиф. №

Титульный лист.

Продлить срок действия ТУ ПЗ-03-358-83 до 01.01.94.

Вводная часть. Головка таблицы I. Исключить фразу "Циклогексанол аттестации не подлежит (не оценивается по категориям качества)".

Пункт 4.2. Заменить ссылку ГОСТ 3900-47 на ГОСТ 3900-85.

Пункт 4.3. Изложить в новой редакции:

4.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

Хроматограф лабораторный, комплектуется:

- детектором ионизации в пламени, чувствительность детектора не ниже $4 \cdot 10^{-6}$ Кл/мг;
- термостатом колонок, обеспечивающим температуру не ниже 240°C , погрешность поддержания заданной температуры не превышает $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$; погрешность установки температуры не более $\pm 3^{\circ}\text{C}$;
- блоком программирования температуры, обеспечивающим скорость подъема температуры $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$; погрешность установки скорости нагрева не превышает $\pm 2\%$ от установленного значения;
- блоком питания ионизационных детекторов и контроля температуры: для питания ячеек дифференциального детектора ионизации в пламени, контроля температуры термостата колонок и испарителя в диапазоне до плюс 250°C ; для установки и поддержания температуры хроматографа в диапазоне 230°C , погрешность установки температуры испарителя не более $\pm 5^{\circ}\text{C}$;
- блоком подготовки газов, для установки, стабилизации и очистки двух потоков газа-носителя водорода и воздуха; погрешность установки заданного значения расходов газов не более $\pm 0,5\%$

Изм. № 1 от 01.01.94. Подп. и дата
Изм. № 2 от 01.01.94. Подп. и дата
Изм. № 3 от 01.01.94. Подп. и дата

Извещение № I об изменении ТУ ПЗ-03-358-83

Изм. лист	№ докум.	Подпись	Дата
Разраб	Магалева	И.Р.	
Проф.			
И.Колото			
Итб.			

Циклогексанол-ректификат

Лист	Лист	Листов
1	3	16
ГИАН		

от установленного значения; относительное изменение расхода газа-носителя, вызванное изменением выходного давления в 4 раза не более $\pm 0,5\%$, от установленного значения, степень очистки газов (фоновый ток ионизационного детектора) не более $1,5 \cdot 10^{-11} \text{ А}$;

- электронным автоматическим потенциометром со шкалой 1 мВ; погрешность показания прибора $\pm 0,5\%$;

- колонками газохроматографическими по ГОСТ 16285-80, стальными, длиной 4 м, диаметром (внутренним) 3 мм и длиной 2 м, диаметром 4 мм;

Микрошприц по ГОСТ 22967-82 вместимостью $1 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3$, цена наименьшего деления не превышает $2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$ (типа МШ-10), допускаемое отклонение $\pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$.

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104-80, 2 класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4 класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г.

Меры массы общего назначения по ГОСТ 7328-82.

Линейка по ГОСТ 427-75 или ГОСТ 17435-72, цена наименьшего деления 1 мм.

Секундомер механический класса I по ГОСТ 5072-79.

Лупа измерительная по ГОСТ 25706-83 с 10 кратным увеличением, цена наименьшего деления 0,1 мм.

Азот технический по ГОСТ 9293-74.

Водород технический по ГОСТ 3022-80.

Воздух сжатый по ГОСТ 17433-80, класс I.

Бидность кремнийорганическая ПМС-4 по ГОСТ 15886-70.

Хромосорб W, марки AW - ДМС, зернами размером 0,16 - 0,20 мм.

Хроматон N, марки AW - НМДС, зернами размером 0,16 - 0,20 мм.

Эфир этиловый по ОСТ 84-2006-88.

Шиф. № подл.	Подп.	и	дата.
Шиф. № докум.	Подп.		
Изм. шиф. №			
Изм. шиф. №			
Шиф. № подл.	Подп.	и	дата.
Шиф. № докум.	Подп.		
Изм. шиф. №			
Изм. шиф. №			

Извещение № I об изменении
ТУ 113-03-358-83

Изм
4

Шиф. лист. № докум. Подпись Дата

4.3.2. Определение массовой доли циклогексанола.

4.3.2.1. Подготовка сорбента.

15,0 г кремнийорганической жидкости (результат измерения массы записывают с точностью до первого десятичного знака) растворяют в 50-70 см³ этилового эфира.

Полученным раствором заливают 35,0 г хроматона или хромосорба.

Эфир испаряют, осторожно перемешивая наполнитель, пока он не станет сухим и сыпучим.

Полученную набивку засыпают в колонку через воронку, уплотняя ее с помощью выбратора или равномерным постукиванием по стенке колонки. Заполненную колонку устанавливают в термостат хроматографа и, не присоединяя в детектору, продувают азотом, с объемным расходом 4-6 дм³/ч при 180°C. Затем охлаждают термостат до комнатной температуры и соединяют выход колонки с детектором.

4.3.2.2. Проведение анализа.

Включают прибор в соответствии с инструкцией, прилагаемой к хроматографу, и устанавливают рабочий режим.

Режим работы хроматографа.

Длина колонки, м	4
Внутренний диаметр колонки, мм	3
Температура термостата колонок, °C	180
Температура испарителя, °C	230
Объемный расход азота, дм ³ /ч	3
Объемный расход водорода, дм ³ /ч	2
Объемный расход воздуха, дм ³ /ч	20
Объем пробы при анализе, см ³	0,001

В испаритель хроматографа, работающего в стабильном режиме вводят шприцом пробу анализируемого продукта. Для каждой пробы записывают две хроматограммы. Если нужно, на хроматограмме анали-

Шифр № пробы, Дата, Исп. № докум, Подпись, Дата

Изм. Вост. № докум Подпись Дата

Извещение № I об изменении
ТУ 113-03-358-83

Лист
5

зируемого продукта идентифицируют примеси по их относительным временам удерживания (см. таблицу 2, черт I и таблицу 3, черт. 2).

Относительные времена удерживания примесей
в циклогексаноле, получаемом из циклогексана

Таблица 2

№ № п/п	Наименование компонента	Относительное время удержи- вания
1.	Циклогексан	0,16
2.	N-амиловый спирт	0,31
3.	Циклопентанол	0,42
4.	Неидентифицированный пик	0,46
5.	Циклопентанол	0,55
6.	Гептанол-2	0,68
7.	Циклогексанол	0,78
8.	Циклогексанон	1,0
9.	Циклогексенон	1,37
10.	Циклогексиллацетат	1,45
11.	Неидентифицированный пик	1,61
12.	Неидентифицированный пик	1,73
13.	Неидентифицированный пик	1,92
14.	Циклогексилпропионат	2,05
15.	Неидентифицированный пик	2,42
16.	Неидентифицированный пик	3,02
17.	Циклогексилбутират	3,16
18.	Неидентифицированный пик	3,48
19.	Неидентифицированный пик	3,70
20.	Неидентифицированный пик	4,13
21.	Циклогексивалерат	4,68
22.	ε-капролактон	5,4
23.	Циклогексикапроат	7,2
24.	Циклогексиден-циклогексанон-2	15,2

Продолжительность анализа определяется временем удерживания циклогексиден-циклогексанона-2 ("дианона").

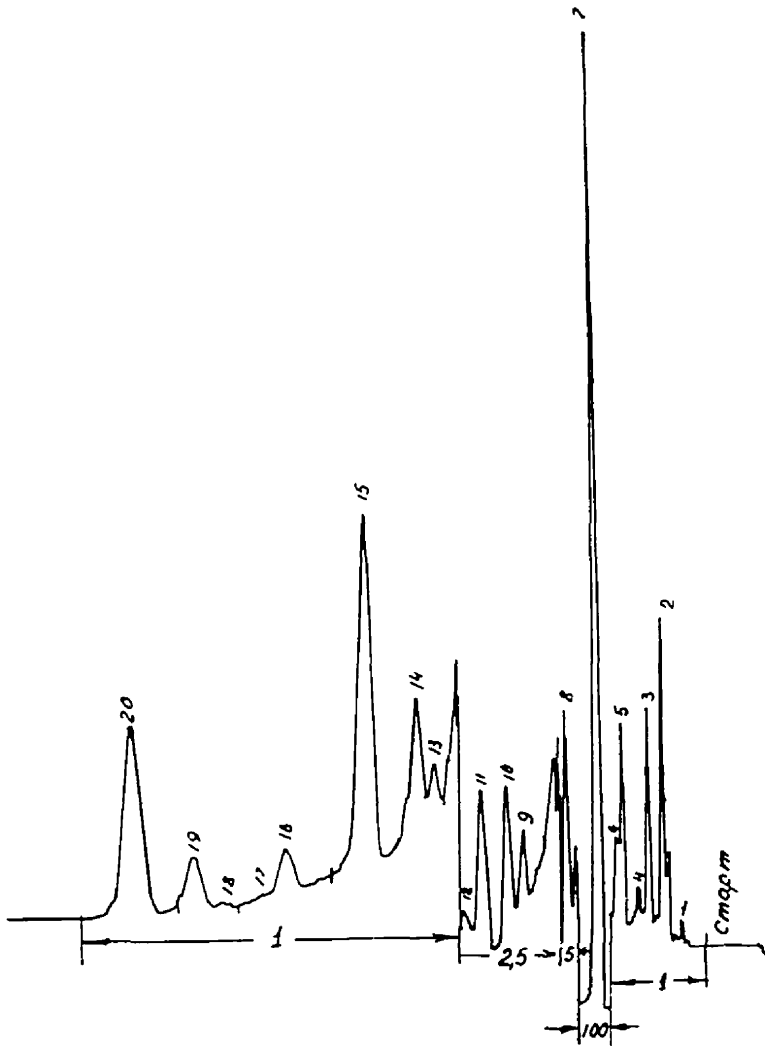
Взам. инв. № (инв. № дубл.) Подп. и дата
Изд. № подл. Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум	Подпись	Дата

Извещение № I об изменении
ТУ П13-03-358-83

Лист
6

Шиф. № протокола	Подп. и дата	Взам. шиф. №	Шиф. № докум.	Подп. и дата

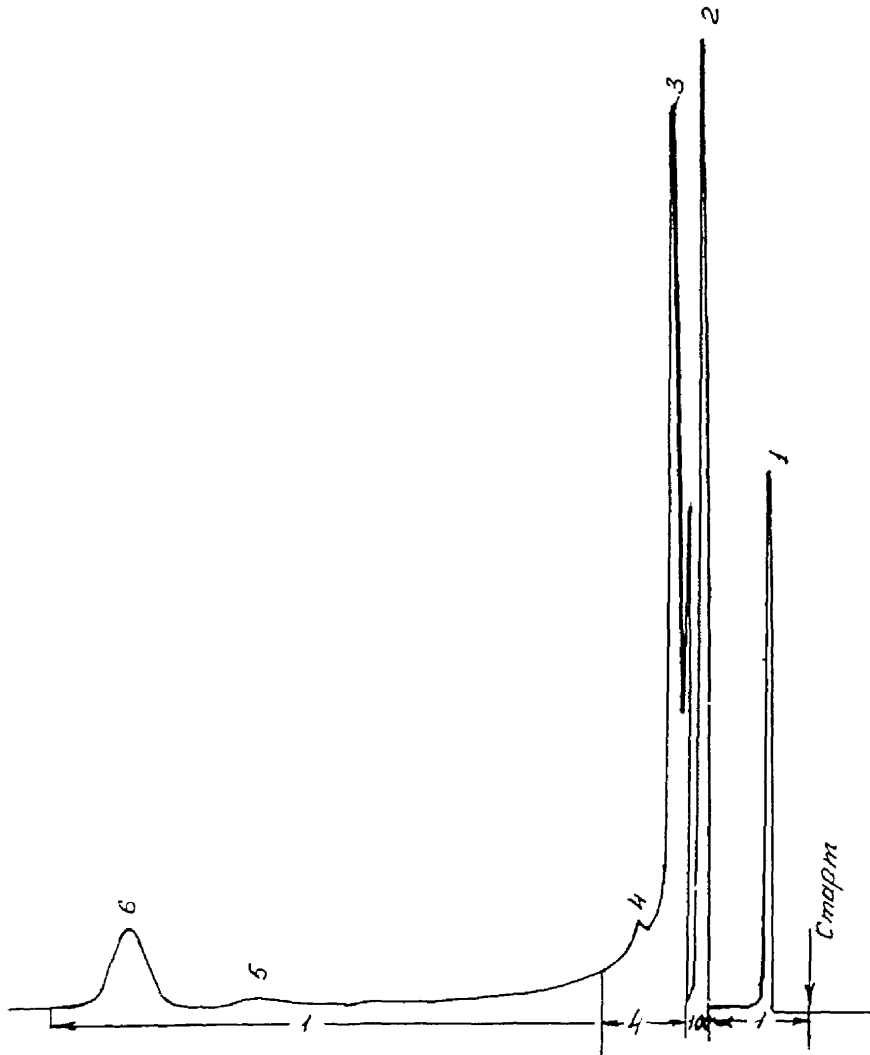


Черт. I. Хроматограмма к таблице 2

Шиф. № докум.	Исполн.	№ докум.	Подпись	Дата

Извещение №1 об изменении
ТУ ИИЗ - 03 - 358 - 83

Инд. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инд. № док.	Подп. и дата



Черт. 2. Хроматограмма к таблице 3

Инд. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инд. № док.	Подп. и дата

Извещение № I об изменении
ТУ И13-03-358-83

Относительные времена удерживания примесей
в циклогексаноле, получаемом из фенола

Таблица 3

№ п/п	Наименование компонента	Относительное время удерживания
1.	Циклогексан + бензол	0,2
2.	Циклогексанол	1,00
3.	Циклогексанон	1,25
4.	Фенол	1,55
5.	Неидентифицированный пик	5,2
6.	Неидентифицированный пик	6,4

Продолжительность анализа определяется временем удерживания пика № 6.

4.3.2.3. Вычисление результата измерений

Содержание компонентов определяют методом внутренней нормализации. Площади пиков вычисляют умножением высоты каждого пика на ширину его, измеренную на половине высоты пика.

Массовую долю определяемой примеси (X_i) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_i = \frac{S_i \cdot 100}{\sum S_k}$$

где: S_i - площадь пика определяемой примеси, мм²;

$\sum S_k$ - сумма площадей всех пиков, мм².

Массовую долю циклогексананола (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = 100 - \sum X_k - W$$

Шиф. № п/п Подп. и дата
Шиф. № п/п Подп. и дата
Шиф. № п/п Подп. и дата
Шиф. № п/п Подп. и дата

где

$\sum X_k$ - массовая доля примесей в циклогексаноле, определенная хроматографическим методом, %;

W - массовая доля воды, определенная по п. 4.4. или 4.5., %.

За результатом измерения массовой доли примесей принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не превышает $\pm 10\%$ от вычисляемого значения.

Суммарная относительная погрешность результата измерения составляет $\pm 10\%$ при доверительной вероятности 0,95.

Пункт 4.4. Дополнить. "Допускается определять массовую долю воды хроматографическим методом по пункту 4.5."

4.5. Определение массовой доли воды хроматографическим методом.

Методика предназначена для измерения массовой доли воды в циклогексаноле ректификате. Диапазон измерения массовых долей 0,05-0,2 %.

Продолжительность анализа 25 мин.

4.5.1. Метод измерения

Метод измерения газо-хроматографический, анализ основан на отделении воды от остальных компонентов на хроматографической колонке, заполненной полисорбом I, либо полихромом I, пропитанным полиэтиленгликолем (ПЭГ-1000). Вода фиксируется детектором по теплопроводности. Массовую долю воды измеряют с помощью градуировочной зависимости высоты пика воды от ее массовой доли в градуировочных смесях.

4.5.2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

Шифр подл.	Подп. и дата	Взам. шифр, № Шиф. № докум.	Подп. и дата	Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	Изменение № I об изменении ТУ 113-03-358-83	Лист

Хроматограф аналитический, газовый, лабораторный серии "Цвет-110" или другого типа, предел обнаружения объемной доли пропана детектором по теплопроводности не превышает $1 \cdot 10^{-8} \%$ при использовании гелия в качестве газоносителя; диапазон температур термостата колонок от 50 до 400°C , погрешность поддержания заданной температуры не более $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

Колонки хроматографические насадочные по ГОСТ 16285-80, стальные, с внутренним диаметром 3 мм, длиной 1 и 3 м.

Микрошприц по ГОСТ 22967-82 вместимостью $1 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3$, цена наименьшего деления не превышает $2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$ (типа МШ-10), допускаемое отклонение $\pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$.

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24108-80 или весы другого типа с пределом взвешивания 200 г, ценой наименьшего взвешивания деления не более $1 \cdot 10^{-4}$, не ниже 2 класса точности.

Меры массы общего назначения по ГОСТ 7328-82.

Линейка-300 по ГОСТ 427-75, цена наименьшего деления 1 мм.

Секундомер механический класса I по ГОСТ 5072-79.

Щаф сушильный электрический типа 2В-151 по ТУ 64-1-1411-78 или другого типа с диапазоном регулирования температуры от 40 до 200°C .

Колба Кн-1-50-14/23 ГОСТ 25336-82.

Гелий газообразный по ТУ 51-689-75, осч, допускается использовать гелий газообразный по ТУ 51-940-80, марка Б.

Полихром-1 по ТУ 6-09-3603-74, размер зерен 0,25-0,50 мм.

Полиэтиленгликоль молекулярного веса 1000, для хроматографии, производство ФРТ (ПЭГ).

Полисорб-1 по ТУ 6-09-3602-74, размер зерен 0,10-0,20 мм.

Циклогексанол по ТУ 113-03-358-83.

Хлороформ по ГОСТ 20015-74, х.ч.

Чл. № подл. Кол. и дата. Заяв. инв. № инв. № свид. Подп. и дата.

Изм.	Дата	№ докум	Подпись	Дата	Извещение № I об изменении ТУ 113-03-358-83	Лист //

Ацетон по ГОСТ 2603-79, ч.д.а.

Эфир этиловый по ОСТ 84-2006-88.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, раствор с массовой долей 36 %.

Стеклоткань по ГОСТ 10727-73.

4.5.3. Условия выполнения измерений

Температура окружающего воздуха от + 10 до 35°C.

Напряжение переменного тока, питающего хроматограф 220⁺²²₋₃₃ В.

Относительная влажность окружающего воздуха от 30 до 80 %.

Атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт.ст.).

Частота переменного тока, питающего хроматограф, (50 ± 1) Гц.

4.5.4. Подготовка к выполнению измерений.

4.5.4.1. Подготовка наполнителя и заполнение колонок.

Полихром I и ПЭГ₁₀₀₀, взятый в количестве 10 % от общей массы наполнителя, взвешивают, результаты взвешивания записывают в граммах с точностью до второго десятичного знака.

ПЭГ₁₀₀₀ растворяют в хлороформе, объем которого должен превышать объем взятый полихрома I в 1,2 раза. Полученный раствор всыпают полихром I. Затем испаряют хлороформ в вытяжном шкафу при комнатной температуре, до полного отсутствия запаха хлороформа. Затем наполнитель досушивают в сушильном шкафу при 60°C в течение двух часов.

Хроматографическую колонку последовательно промывают раствором соляной кислоты с объемной долей 20 %, дистиллированной водой, затем ацетоном и эфиром, сушат в токе сухого инертного газа при комнатной температуре.

При заполнении колонок полисорбом I, его вносят небольшими порциями, уплотняя с помощью вакуумирования и равномерного постукивания. Концы заполненной колонки заполняют стеклотканью или стекловолокном.

Шифр № пробы
Исп. и дата
Взам. шифр №
Шифр № докум.
Исп. и дата

Исп.	Исп.	№ докум.	Исп.	Исп.
------	------	----------	------	------

Извещение № I об изменении
ТУ 113-03-358-83

Исп
12

Перед заполнением колонок насадкой с полихромом I, насадку и хроматографическую колонку предварительно охлаждают в холодильнике (4-6°C) в течение 1-2 часов. Затем заполняют колонку, как описано выше.

Заполненную колонку устанавливают в термостат хроматографа и, не присоединяя к детектору, продувают газом-носителем в течение 8-10 ч, постепенно поднимая температуру от комнатной до 180°C (колонка с полисорбом I), либо до 130°C (колонка с ПЭГ₁₀₀₀ на полихроме I). Затем выдерживают колонку при этой температуре еще 10-15 часов. Расход газа-носителя при кондиционировании 3 дм³/ч.

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

4.5.4.2. Режим работы хроматографа при градуировке и проведении испытаний.

Объемный расход газа-носителя, см ³ /мин	50
Температура термостата, °C	
для колонок с полисорбом I	130
для колонок с ПЭГ ₁₀₀₀ на полихроме I	120
Температура термостата детектора, °C	140
Температура испарителя, °C	150
Объем пробы при градуировке и анализе, см ³	3 · 10 ⁻³
Ток детектора, мА	200
Скорость диаграммной ленты, мм/ч	600
Длина колонки с полисорбом I, м	1,0
Длина колонки с ПЭГ ₁₀₀₀ на полихроме I, м	3,0

Приведенные параметры режима хроматографа разрешается корректировать, если при этом не ухудшаются точностные характеристики методики.

Шифр № пробы, год, и дата
 Шифр № докум. № Шифр № докум. год, и дата

Имя	Место	№ докум.	Подпись	Дата

Извещение № I об изменении
 IV 113-03-358-83

Лист

13

4.5.4.3. Градуировка хроматографа

Градуировку хроматографа осуществляют по градуировочным растворам воды в циклогексанол. Градуировочные растворы готовят весовым методом. В коническую колбу, вместимость 50 см³ вносят последовательно циклогексанол и воду. Результаты всех взвешиваний по разности записывают в граммах с точностью до четвертого десятичного знака. Предварительно определяют методом Фишера (п. 4.4.) массовую долю воды в циклогексанол, который используют для приготовления градуировочных растворов. Допускается применение для этой цели хроматографического метода добавок по п. 4.5.5. Готовят не менее пяти градуировочных растворов, перекрывающих весь диапазон массовой доли воды в циклогексанол.

Каждый градуировочный раствор вводят не менее трех раз в хроматограф, работающий в стабильном режиме сухим шприцом. Измеряют линейкой высоту пика воды и рассчитывают среднее значение высоты пика воды для каждого градуировочного раствора (\bar{h}_i). Затем рассчитывают градуировочную характеристику хроматографа (K_{H_2O}) по формуле:

$$K_{H_2O} = \frac{\sum x_i \cdot \bar{h}_i}{\sum (x_i)^2}$$

где: x_i - массовая доля воды в i -том градуировочном растворе.

Допускается построение градуировочного графика в координатах: высота пика воды (\bar{h}_i) по оси ординат и массовая доля воды (x_i) по оси абсцисс.

Проверяют градуировочную характеристику прибора один раз в неделю и обязательно при любых изменениях режима работы хроматографа или после его ремонта.

Изд. № 1004
Копия и дата
Взам. инв. № инв. № докум. Подпись Дата

Изд. № 1004	Копия и дата	Взам. инв. № инв.	№ докум.	Подпись	Дата

4.5.5. Выполнение измерений и вычисление результата.

Режим работы хроматографа при анализе должен быть точно таким же, как при градуировке и строго постоянным.

В испаритель хроматографа, работающего в стабильном режиме, вводят сухим шприцом исследуемую пробу циклогексанола. Пробу хроматографируют дважды и измеряют высоту пика воды линейкой. Рассчитывают среднее значение высоты пика воды (\bar{h}_{np}) и вычисляют массовую долю воды (X_{np}) в пробе по формуле:

$$X_{np} = K_{H_2O} \cdot \bar{h}_{np}$$

Если градуировочная характеристика хроматографа была представлена в виде градуировочного графика, массовую долю воды в анализируемой пробе определяют по градуировочному графику.

Пределы допускаемого значения относительной суммарной погрешности результатов измерений 8 и 6 % при доверительной вероятности 0,95 (для массовых долей воды 0,04 и 0,14 % соответственно).

Допускается измерение массовой доли воды в циклогексаноле методом добавок, если при этом не ухудшаются точностные характеристики методики.

Взвешивают навеску анализируемой пробы циклогексанола (около 20 г). Добавляют навеску воды - m_{H_2O} (около 0,01 г). Результаты взвешиваний по разности записывают в граммах с точностью до четвертого знака.

Сухим шприцом вводят в хроматограф два, три раза пробу анализируемого циклогексанола. Затем вводят точно такой же объем приготовленной пробы с добавкой воды, также два, три раза. Измеряют линейкой высоты пиков и рассчитывают среднее значение высоты пика воды для каждой пробы.

Изм. № подл. Подп. и дата. Изм. № док. Подп. и дата. Изм. № док. Подп. и дата.

Изм.	Дата	№ док.	Подп.	Дата

Массовую долю воды в исследуемой пробе циклогексанола вычисляют по формуле:

$$X_{np} = \frac{\bar{h}_1 \cdot m_{H_2O} \cdot 100}{(\bar{h}_2 - \bar{h}_1) \cdot m_{np}}$$

где: \bar{h}_1 и \bar{h}_2 - высота пика воды на хроматограмме анализируемой пробы циклогексанола и на хроматограмме пробы с добавкой воды, соответственно, мм;

m_{H_2O} - масса вода, добавленной к пробе циклогексанола, г;

m_{np} - масса пробы циклогексанола, г.

4.5.6. В виду отсутствия стандартных образцов состава, контрольных методик и других средств и методов проверки правильности методики контроль точности осуществляется по величине допустимого расхождения между параллельными наблюдениями, абсолютное значение расхождений между которыми не превышает 0,006 и 0,010% для массовых долей воды 0,04 и 0,17% соответственно.

Изм. №	дата	Изм. №	дата
подп.	Изм. №	подп.	Изм. №
Изм. №	Изм. №	Изм. №	Изм. №

Изм.	Изм.	Изм.	Изм.
Изм.	Изм.	Изм.	Изм.

Извещение № I об изменении
ТУ ИИЗ-03-358-83