

PRODUKTY WĘGLOPOCHODNE	NORMA BRANŻOWA	BN-66
	Produkty węglowodorne Oznaczanie składu surowego kwasu karbolowego metodą chromatografii gazowej	0511-07
		Grupa katalogowa X 39

### 1. WSTĘP

**1.1. Przedmiot normy.** Przedmiotem normy jest oznaczanie metodą chromatografii gazowej zawartości fenolu, metylofenoli i dwumetylofenoli w mieszaninie fenoli jednowodorotlenowych wrzającej w granicach  $180 \div 225^{\circ}\text{C}$ .

#### 1.2. Określenia

**1.2.1. Czas retencji danego składnika** - okres czasu wyrażony w minutach, mierzony od chwili wprowadzenia próbki do chromatografu do chwili pojawienia się maksimum piku na chromatogramie.

**1.2.2. Względny czas retencji danego składnika** - stosunek czasu retencji tego składnika do czasu retencji substancji wzorcowej.

#### 1.3. Normy związane

PN/C-04333 Produkty węglowodorne. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej

PN-55/C-04523 Oznaczanie zawartości wody metodą destylacyjną

PN-64/C-97054 Produkty węglowodorne. Destylacja normalna: metodą Kramera-Spilkera

PN-67/C-97080 Produkty węglowodorne. Oznaczanie olejów obojętnych i zasad pirydynowych

### 2. METODA OZNACZANIA

**2.1. Zasada oznaczania.** Metoda ta polega na chromatograficznym rozdzielaniu poszczególnych składników surowego kwasu karbolowego w układzie gaz-ciecz i obliczeniu zawartości poszczególnych składników w oparciu o uzyskany chromatogram.

#### 2.2. Aparaty i przyrządy

- Chromatograf gazowy z detektorem przewodnościowym lub płomieniowo-jonizacyjnym.
- Rejestrator typu kompensacyjnego o szerokości skali min. 10 cm.
- Planimetr biegunowy.
- Rurka miedziana, szklana lub ze stali nierdzewnej o średnicy wewnętrznej  $4 \div 6$  mm, grubości ścianki  $1 \div 2$  mm i długości 3 m do sporządzenia kolumn chromatograficznych.
- Mikrostrzykawka pojemności maksymalnej  $50 \mu\text{l}$ .
- Wibrator elektryczny.
- Łaźnia wodna.

#### 2.3. Odczynniki i materiały

- Apiezon L do chromatografii.
- Chromosorb P o ziarnie  $0,18 \div 0,25$  mm.
- Benzen cz.d.a.

Zakłady Koksochemiczne „Hajduki”

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Rafinerii Nafy dnia 2 listopada 1966 r. jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 lipca 1967 r.

(Mon. Pol. nr 6/1967 poz. 31 )

- d) Kwas solny stężony cz.
- e) Wodór elektrolityczny sprężony.
- f) Azot sprężony.
- g) Powietrze sprężone.

#### 2.4. Przygotowanie do oznaczania

2.4.1. Aktywacja nośnika. Około 90 g chromosorbu P o ziarnie  $0,18 \div 0,25$  mm zalać w zlewce stężonym kwasem solnym i odstawić na 24 godz. Po upływie tego czasu kwas zlać i nośnik przemywać wodą destylowaną do odczynu obojętnego. Przemyty nośnik suszyć w suszarce elektrycznej w temperaturze  $120^{\circ}\text{C}$  przez 3 godz i ochłodzić.

2.4.2. Przygotowanie wypełnienia do kolumny chromatograficznej. Do zlewki pojemności 500 ml odważyć  $20 \pm 0,1$  g apiezonu L, dodać 200 ml benzenu i wymieszać do uzyskania jednolitego roztworu, po czym dodać  $80 \pm 0,5$  g wysuszonego wg 2.4.1 chromosorbu i całość dokładnie wymieszać. Benzen odparować na łaźni wodnej, mieszając zawartość zlewki. Po odparowaniu benzenu wypełnienie należy suszyć przez 3 godz w suszarce elektrycznej w temperaturze  $120^{\circ}\text{C}$ , po czym przenieść do słoika z doszlifowanym korkiem.

2.4.3. Napełnienie kolumny chromatograficznej. Odcinek rurki miedzianej, szklanej lub ze stali nierdzewnej wg 2.2 d) zgiąć w połowie długości w kształt litery U i napełnić kolejno obydwa końce rurki wypełnieniem otrzymanym wg 2.4.2, wsypywanym przez mały lejek. Następnie ubijać wypełnienie kolumny wibratorem elektrycznym, który należy przesuwac wzdłuż kolumny w górę i w dół, dosypując równocześnie do kolumny wypełnienie. Kolumnę uważa się za napełnioną, jeżeli poziom wypełnienia nie obniży się więcej niż o  $1 \div 2$  mm w czasie 30 sek wstrząsania za pomocą wibratora. Ubijanie wypełnienia może być również wykonywane ręcznie.

Obydwa końce wypełnionej kolumny zamknąć korkami z waty szklanej. Przed założeniem kolumny do chromatografu należy ją odpowiednio wygiąć, aby zmieściła się w termostacie chromatografu. Jeżeli chromatograf ma oryginalną kolumnę, należy napełnić tyle odcinków, aby całkowita długość kolumny wynosiła  $2,5 \div 3,2$  mm.

Świeżo napełnioną kolumnę należy przed użyciem wygrzać w termostacie chromatografu w temperaturze  $150^{\circ}\text{C}$  w ciągu co najmniej 6 godz, przepuszczając gaz nośny z szybkością około 50 ml/min.

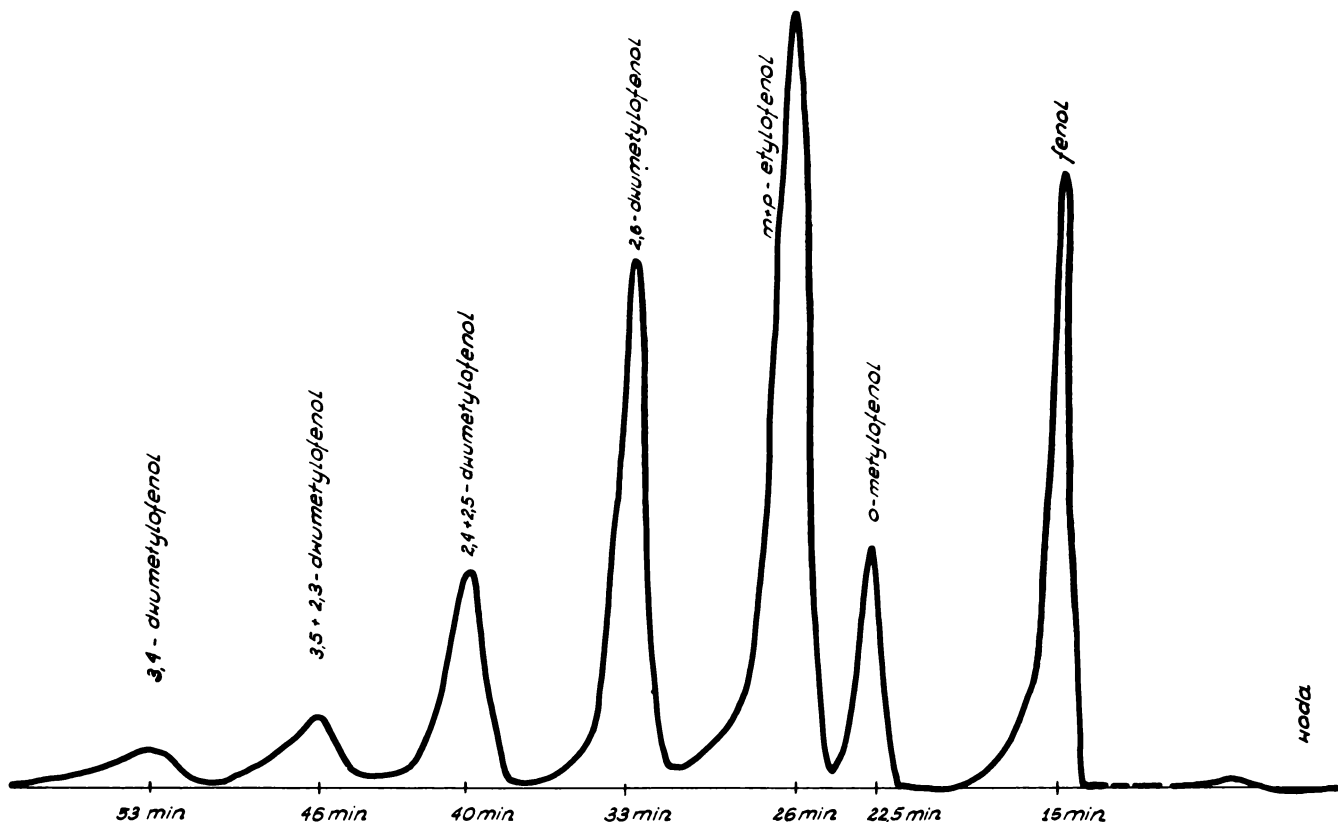
2.4.4. Przygotowanie próbki. Z próbki pobranej wg PN/C-04333 należy pobrać 100 g i przeprowadzić destylację wg PN-64/C-97054, dla oddzielenia składników fenolowych od smoły i składników wyżej wrzących, zbierając destylat do temperatury  $225^{\circ}\text{C}$ . Otrzymany destylat należy użyć do wykonania oznaczania wg 2.5.

W pierwotnie pobranej próbce należy oznaczyć zawartość wody wg PN-55/C-04523 oraz zawartość olejów obojętnych i zasad pirydynowych wg PN-67/C-97080.

2.5. Wykonanie oznaczania. Kolumnę chromatograficzną przygotowaną wg 2.4 umieścić w termostacie chromatografu i przygotować do pracy przyrząd wg właściwej instrukcji obsługi. Temperaturę termostatu nastawić na  $140 \pm 1^{\circ}\text{C}$ , ustalić przepływ gazu nośnego (wodoru lub azotu - w zależności od stosowanego detektora) na  $60 \div 80$  ml/min, włączyć kompensograf i odczekać do ustalenia się linii podstawowej. Przesuw taśmy rejestrującej powinien wynosić  $240 \div 300$  mm/godz.

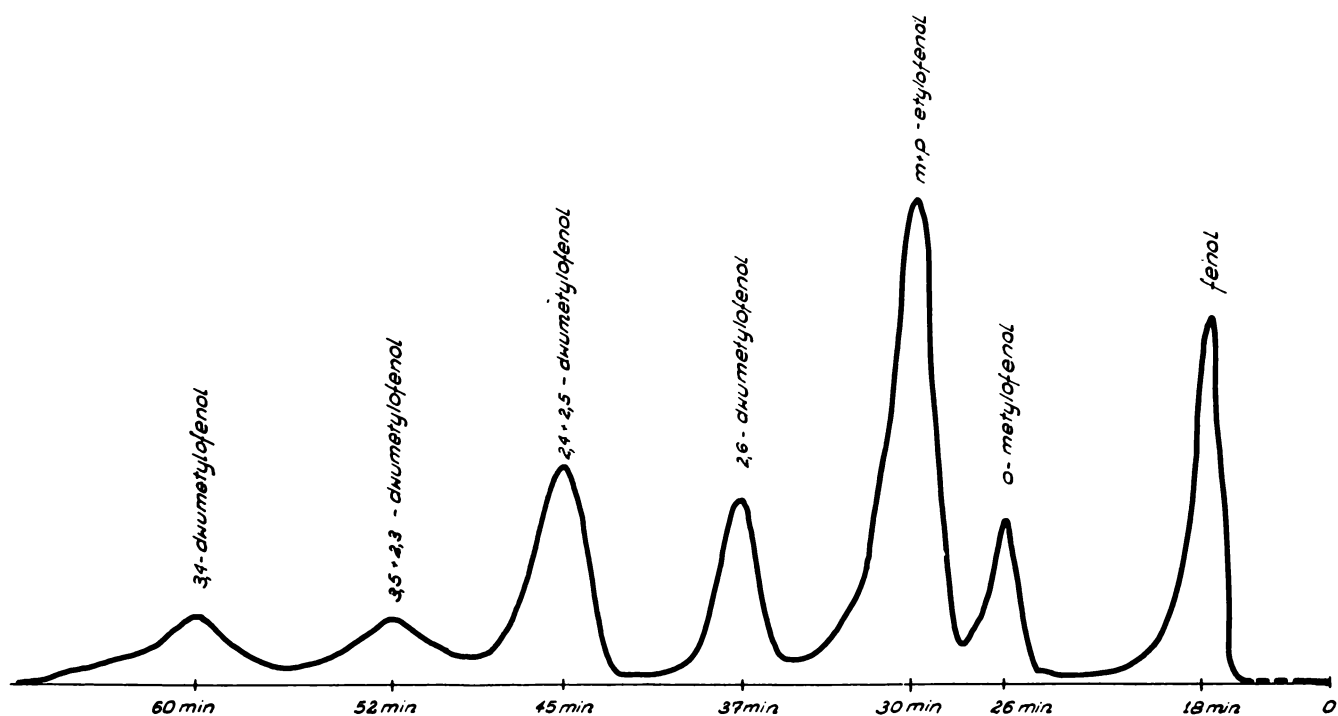
Próbkę przygotowaną wg 2.4.4 wprowadzić przy pomocy mikrostrzykawki do obiegu gazu nośnego. Ilość próbki i czułość przyrządu dobrać tak, aby wysokość pików głównego składnika wynosiła co najmniej 90% szerokości taśmy rejestrującej. Ilość próbki nie może przekraczać  $20 \mu\text{l}$ .

Kolejność pojawienia się pików składników surowego kwasu karbolowego przedstawiono na chromatogramach wzorcowych 1 i 2.



Rys. 1. Chromatogram wzorcowy 1

Chromatogram wzorcowy 1 wykonano przy użyciu detektora przewodnościowego z kolumną (długość 3,2 m, średnica wewnętrzna 4 mm) napełnioną 20-procentowym apiezonem L na chromosorbie P, w temperaturze termostatu 140°C, z zastosowaniem wodoru jako gazu nośnego o przepływie 75 ml/min.



Rys. 2. Chromatogram wzorcowy 2

Chromatogram wzorcowy 2 wykonano przy użyciu detektora płomieniowo-jonizacyjnego z kolumną (długość 2,5 m, średnica wewnętrzna 6 mm) napełnioną 20-procentowym apiezonem L na chromosorbie P, w temperaturze termostatu 140°C, z zastosowaniem azotu jako gazu nośnego o przepływie 60 ml/min.

Oznaczanie należy uważać za zakończone, jeżeli po 10 min, licząc od chwili pojawienia się ostatniego piku, linia podstawowa nie zmieni swego położenia. Dopuszcza się dryf linii podstawowej w granicach  $\pm 2\%$  całkowitego wychylenia wskazówki kompensografu.

Po ukończeniu oznaczania należy wyłączyć przesuw taśmy rejestrującej i odciać wykreślony chromatogram. Na otrzymanym chromatogramie należy wykreślić linię podstawową przez połączenie linii przed pojawieniem się pierwszego piku z linią po wykreśleniu ostatniego piku. Jeżeli linie tworzące poszczególne piki nie wracają dokładnie do linii podstawowej, należy je łączyć odręcznie z linią podstawową przedłużając boki pików.

Następnie należy zmierzyć za pomocą planimetru powierzchnie poszczególnych pików z dokładnością do  $0,1 \text{ cm}^2$ .

Pomiary powierzchni przeprowadzić dwukrotnie i jako wynik przyjąć średnią arytmetyczną pomiarów nie różniących się więcej niż o  $0,1 \text{ cm}^2$ .

**2.6. Obliczanie wyniku.** Zawartość poszczególnych składników X obliczyć w procentach wagowych wg wzoru

$$X = \frac{P_x \cdot 100}{P_c} \cdot \frac{m - (a + b + c)}{100}$$

w którym:

$P_x$  - powierzchnia piku danego składnika,  $\text{cm}^2$ ,

$P_c$  - suma powierzchni pików wszystkich składników z wyjątkiem piku wody ukazującego się natychmiast po wstrzyknięciu próbki,  $\text{cm}^2$ ,

$m$  - ilość destylatu otrzymanego wg 2.4.4, g,

$a$  - zawartość wody, %,

$b$  - zawartość olejów obojętnych, %,

$c$  - zawartość zasad pirydynowych, %.

**2.7. Liczba oznaczeń.** Należy wykonać co najmniej dwa oznaczenia. W analizach ruchomych dopuszcza się wykonanie tylko jednego oznaczenia.

**2.8. Różnice względne między wynikami oznaczeń** nie powinny przekraczać dla zawartości składnika:

do 10% - 2% wyniku wyższego,

powyżej 10% - 1% wyniku wyższego.

**2.9. Wynik.** Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników oznaczeń wg 2.8.

K O N I E C