

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	NORMA BRANŻOWA	BN-70 0511-16
	Produkty węglowodopochodne Oznaczanie składu oleju karbolowego	
		Grupa katalogowa X 39

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest oznaczanie składników oleju karbolowego metodą chromatografii.

1.2. Normy związane

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

PN-66/C-04523 Oznaczanie zawartości wody metodą destylacyjną

PN-53/C-97066 Produkty węglowodopochodne. Oznaczanie składników kwaśnych

BN-66/0511-06 Produkty węglowodopochodne. Oznaczanie składu zasad pirydynowych metodą chromatografii gazowej

BN-66/0511-07 Produkty węglowodopochodne. Oznaczanie składu surowego kwasu karbolowego metodą chromatografii gazowej

2. METODY OZNACZANIA

2.1. Zasada oznaczania polega na rozdzielaniu fenoli i zasad pirydynowych od związków aromatycznych o charakterze obojętnym metodami preparatywnymi. Otrzymane fenole, zasady pirydynowe i węglowodory o charakterze obojętnym analizowane są oddzielnie metodami chromatograficznymi w układzie gaz - ciecz. Zawartość poszczególnych składników oblicza się na podstawie uzyskanych chromatogramów.

2.2. Aparatura i przyrządy

a) Chromatograf gazowy z detektorem cieplno-przewodnościowym.

b) Planimetr.

c) Kolumna miedziana, szklana lub ze stali nierdzewnej o średnicy wewnętrznej 4÷6 mm i długości 2 m.

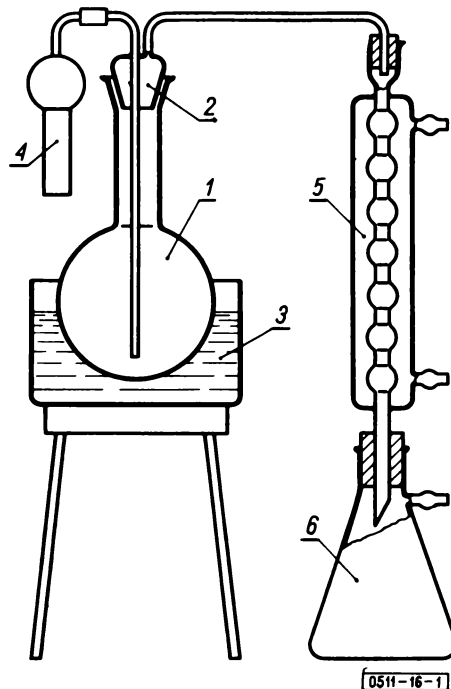
d) Mikrostrzykawką o pojemności 10 mm³.

e) Rozdzielacz o pojemności 1 dm³.

f) Zestaw do destylacji z parą wodną.

g) Suszarka elektryczna.

h) Zestaw do przygotowania wypełnienia kolumny (rys. 1) składający się z kolby kulistej 1 pojemności 500 cm³, umieszczonej w łaźni wodnej 3, nasadki 2 zabezpieczonej rurką z bezwodnym chlorkiem wapniowym 4 i połączonej z chłodnicą kulkową 5 umieszczoną w kolbie ssawkowej 6.



Rys. 1. Zestaw do przygotowania wypełnienia kolumny

2.3. Odozynniki i materiały

a) Wodorotlenek sodowy cz., roztwór 13,5-procentowy.

b) Kwas siarkowy cz., roztwór 40-procentowy.

c) Kwas siarkowy cz., roztwór 78-procentowy.

d) Wodorotlenek sodowy cz., roztwór 40-procentowy.

e) Wodór elektrolityczny sprężony.

f) Fosforan trójkretylu do chromatografii gazowej.

g) Chloroform cz.d.a.

h) Wodorotlenek sodowy cz.

i) Sól kuchenna.

j) Celit do chromatografii gazowej o średnicy ziarna 0,15÷0,2 mm.

k) Chlorek wapniowy bezwodny.

2.4. Przygotowanie do oznaczania. W próbie pobranej zgodnie z PN/C-04333 należy oznaczać zawartość wody wg PN-66/C-04523 oraz zawartość składników kwaśnych wg PN-53/C-97066.

Zakłady Koksochemiczne „Hajduki”

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Rafinerii Nafty dnia 14 marca 1970 r.
jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 października 1970 r.

(Mon. Pol. nr 18/1970 poz. 143)

2.5. Wykonanie oznaczania

2.5.1. Wyodrębnienie surowego kwasu karbolowego i oznaczanie jego składu

2.5.1.1. Ługowanie oleju karbolowego. W celu oddzielenia fenoli od zasad pirydynowych i związków aromatycznych o charakterze obojętnym należy przeprowadzić je w fenolan sodowy rozpuszczalny w wodzie.

Objętość potrzebnego do związania fenoli 13,5-procentowego roztworu wodorotlenku sodowego łącznie z 10% nadmiaru (V_1) obliczyć w centymetrach sześciennych wg wzoru

$$V_1 = \frac{a \cdot m}{0,365 \cdot 100} (1 + 0,1) \quad (1)$$

w którym:

a - zawartość składników kwaśnych, oznaczana wg PN-53/C-97066, %,

m - masa badanej próbki, g,

0,365 - liczba gramów fenolu związanego przez 1 cm³ 13,5-procentowego roztworu wodorotlenku sodowego.

Odważyć $400 \pm 0,1$ g badanego oleju karbolowego do rozdzielacza pojemności 1 dm³, dodać 80% obliczonej wg wzoru (1) objętości 13,5-procentowego roztworu wodorotlenku sodowego ogrzanego uprzednio do temperatury $70 \div 80^\circ\text{C}$ i wytrząsać przez 15 min.

W czasie wytrząsania należy okresowo wyrównywać ciśnienie w rozdzielaczu z ciśnieniem atmosferycznym przez otwarcie jednego z korków rozdzielacza. Po 15 min wytrząsania odstawić rozdzielacz do rozdzielania się warstw. Dolną warstwę fenolanu spuścić do kulistej kolby szklanej pojemności 1 dm³, a do pozostałego w rozdzielaczu oleju dodać 10% obliczonej wg wzoru (1) objętości 13,5-procentowego roztworu wodorotlenku sodowego ogrzanego do temperatury $70 \div 80^\circ\text{C}$ i wytrząsać przez 10 min.

Dolną warstwę fenolanu sodowego połączyć z uprzednio otrzymanym fenolanem i do pozostałego oleju karbolowego dodać resztę 13,5-procentowego roztworu wodorotlenku sodowego ogrzanego do temperatury $70 \div 80^\circ\text{C}$ i wytrząsać przez dalsze 10 min.

Oddzielić dolną warstwę fenolanu i dołączyć do uprzednio otrzymanego. Pozostały w rozdzielaczu wyługowany olej karbolowy zawierający zasady pirydynowe zważyć z dokładnością do $\pm 0,1$ g i pozostawić do dalszego badania wg 2.5.2.1.

2.5.1.2. Klarowanie roztworu fenolanu sodowego. Otrzymany wg 2.5.1.1 roztwór fenolanu sodowego znajdujący się w kolbie szklanej poddać destylacji z parą wodną. Pierwsze 150 cm³ destylatu dołączyć do roztworu siaroczanów zasad pirydynowych otrzymanego wg 2.5.2.1 i kontynuować destylację do otrzymania dalszych 200 cm³ destylatu.

Destylat nasycić solą kuchenną i oddzielić górną warstwę olejów dołączając ją do węglowodorów obojętnych otrzymanych wg 2.5.2.1. Dolną warstwę wodną roztworu soli kuchennej odrzucić. Pozostały w kolbie wyklarowany roztwór fenolanu sodowego prze-

lać ilościowo do rozdzielacza pojemności 1,5 dm³, przepłukując kolbę trzykrotnie 20 cm³ wody destylowanej.

2.5.1.3. Wytrącanie i oznaczanie składu surowego kwasu karbolowego. Wyklarowany roztwór fenolanu sodowego ochłodzić do temperatury pokojowej, po czym dodawać, ciągle mieszając, małymi porcjami 78-procentowy roztwór kwasu siarkowego do uzyskania odczynu kwaśnego wobec papierka ozerwieni Kon-go. W czasie dodawania kwasu siarkowego należy uważać, by temperatura zawartości kolby nie przekroczyła 80°C .

Dolną warstwę roztworu siaroczanu sodowego odrzucić, a górną warstwę kwasu karbolowego przenieść do wytarowanej zlewki i zważyć z dokładnością do $\pm 0,1$ g. Następnie oznaczać skład surowego kwasu karbolowego wg BN-66/0511-07 oraz zawartość wody wg PN-66/C-04523, biorąc do oznaczania całkowitą ilość otrzymanego surowego kwasu karbolowego.

2.5.1.4. Obliczanie wyników. Zawartość poszczególnych fenoli w oleju karbolowym (Y) obliczyć w procentach wagowo wg wzoru

$$Y = \frac{P_x \cdot 100 \cdot (g - w)}{P_c \cdot m} \quad (2)$$

w którym:

P_x - powierzchnia pików danego składnika kwasu karbolowego z chromatogramu otrzymanego wg BN-66/0511-07, cm²,

P_c - suma powierzchni pików wszystkich składników kwasu karbolowego z chromatogramu otrzymanego wg BN-66/0511-07, cm²,

g - masa surowego kwasu karbolowego otrzymanego wg 2.5.1.3, g,

w - masa wody otrzymanej podczas oznaczania zawartości wody w surowym kwasie karbolowym wg PN-66/C-04523, g,

m - odważka badanej próbki, g.

2.5.2. Wyodrębnienie i oznaczanie składu zasad pirydynowych

2.5.2.1. Ekstrakcja zasad pirydynowych. W otrzymanym wg 2.5.1.1 wyługowanym oleju karbolowym oznaczyć orientacyjną zawartość zasad pirydynowych analogicznie do oznaczania zawartości składników kwaśnych wg PN-53/C-97066, z tym że zamiast 13,5-procentowego roztworu wodorotlenku sodowego należy użyć 40-procentowy roztwór kwasu siarkowego.

Potrzebną do związania zasad pirydynowych objętość 40-procentowego roztworu kwasu siarkowego (V_2) obliczyć w centymetrach sześciennych wg wzoru

$$V_2 = \frac{b \cdot m_1}{0,419 - 100} (1 + 0,1) \quad (3)$$

w którym:

b - oznaczona orientacyjna zawartość zasad pirydynowych, %,

m_1 - masa wyługowanego oleju karbolowego, g,

0,419 - liczba gramów pirydyny związanej przez 1 cm³ 40-procentowego roztworu kwasu siarkowego.

Do znajdującego się w rozdzielaczu wylugowanego oleju karbolowego dołączyć oleje otrzymane z klarowania fenolanu wg 2.5.1.2 oraz zawartość cylindra po oznaczeniu orientacyjnej zawartości zasad pirydynowych i ostateczną ogrzać w suszarni elektrycznej do temperatury $60 \pm 5^\circ\text{C}$. Ekstrakcję prowadzić w sposób analogiczny jak ługowanie wg 2.5.1.1, z tym że zamiast 13,5-procentowego roztworu wodorotlenku sodowego należy użyć po 1/3 obliczonej objętości 40-procentowego roztworu kwasu siarkowego, ogrzanego do temperatury $70 \pm 80^\circ\text{C}$.

Dolną warstwę roztworu siarozanów zasad pirydynowych zlewać do kolby kulistej pojemności 500 cm^3 i pozostawić do dalszego badania. Pozostały w rozdzielaczu węglowodór obojętny przenieść do wytarowanej zlewki i również pozostawić do dalszego badania.

2.5.2.2. Klarowanie roztworu siarozanów zasad pirydynowych. Otrzymany wg 2.5.2.1 roztwór siarozanów zasad pirydynowych z dołączonym wg 2.5.1.2 destylatem poddać destylacji z parą wodną w celu oddestylowania resztek olejów.

Destylację prowadzić do uzyskania klarownego destylatu. Otrzymany destylat nasycić solą kuchenną i podgrzewać do temperatury około 60°C , aż do stopienia znajdującego się w nim naftalenu. Oddzielić w rozdzielaczu warstwę olejową, dołączyć ją do oleju otrzymanego po ekstrakcji zasad pirydynowych, po czym zważyć myty olej z dokładnością do $\pm 0,1\text{ g}$. Warstwę dolną odrzucić.

2.5.2.3. Wytrącanie i oznaczenie składu surowych zasad pirydynowych. Otrzymany wyklarowany roztwór siarozanów zasad pirydynowych ostudzić do temperatury pokojowej, po czym dodawać małymi porcjami 40-procentowy roztwór wodorotlenku sodowego. Należy dodać taką ilość ługu, która spowoduje wyraźne rozwarstwienie się surowych zasad pirydynowych. Proces wytrącania przeprowadzić pod chłodnicą zwrotną przy równoczesnym ochłodzeniu do temperatury około 50°C .

Zawartość kolby przelać do kociołka żelaznego i poddać destylacji. Destylację prowadzić do zaniku zapachu zasad pirydynowych w destylacie. Destylat nasycić wodorotlenkiem sodowym i oddzielić warstwę zasad pirydynowych. Otrzymane zasady pirydynowe zważyć z dokładnością do $\pm 0,1\text{ g}$ i poddać analizie chromatograficznej wg BN-66/0511-06.

2.5.2.4. Obliczanie wyników. Zawartość poszczególnych zasad pirydynowych (Z) w oleju karbolowym obliczyć w procentach wagowo wg wzoru

$$Z = \frac{P_x \cdot 100 \cdot m_z}{P_c \cdot m} \quad (4)$$

w którym:

P_x - powierzchnia pików danej zasady pirydynowej z chromatogramu otrzymanego wg BN-66/0511-06, cm^2 ,

P_c - suma powierzchni pików wszystkich składników zasad pirydynowych z chromatogramu otrzymanego wg BN-66/0511-06, cm^2 ,

m_z - masa zasad pirydynowych otrzymanych wg 2.5.2.3, g,

m - odważka badanej próbki, g.

2.5.3. Chromatograficzne oznaczanie składu węglowodórów obojętnych oleju karbolowego

2.5.3.1. Przygotowanie wypełnienia kolumny chromatograficznej. Do kolby kulistej 1 (rys. 1) o pojemności 500 cm^3 odważyć $11,5 \pm 0,1\text{ g}$ fosforanu trójkrezyłu, dodać 100 cm^3 chloroformu i wymieszać do uzyskania jednolitego roztworu. Następnie dodać $38,5 \pm 0,1\text{ g}$ wyprażonego przez 2 godz w temperaturze $350 \pm 400^\circ\text{C}$ celitu i ostateczną dokładnie wymieszać. Kolbę wstawić pod wyciąg na okres 30 min i wytrząsać nią energicznie co kilka minut.

Następnie zestawzić aparat wg rys. 1. Kolbę 1 zamknąć nasadką 2 i wstawić do zimnej łaźni wodnej 3. Na rurkę wlotową nasadki 2 nałożyć za pomocą węża gumowego rurkę z chlorkiem wapniowym 4, rurkę wylotową zaś połączyć z chłodnicą kulkową 5, której wylot umieścić w szczelnym korku w kolbie ssawkowej 6. Wylot kolby ssawkowej połączyć z pompką wodną umieszczoną pod wyciągiem i włączyć ogrzewanie łaźni wodnej 3.

Ogrzewać zawartość kolby 1 z jednoczesnym odciąganiem par chloroformu tak długo, aż z chłodnicy 5 przestanie wyciekać chloroform, a zawartość kolby nie wykaże zapachu chloroformu.

Otrzymane wypełnienie suszyć przez 3 godz w suszarni w temperaturze 100°C i przechowywać w słoiku szczelnie zamkniętym.

2.5.3.2. Napełnianie kolumny chromatograficznej. Kolumnę wg 2.2 c) zgłąć w połowie długości w kształt litery U lub inny, jeżeli tego wymaga konstrukcja termostatu, i napełnić kolejno obydwie końce otrzymanym wg 2.5.3.1 wypełnieniem. Następnie ubijając wypełnienie, dosypując równocześnie dalsze jego porcje w miarę obniżania się jego poziomu.

Końce rurki zamknąć korkami z waty szklanej lub azbestu do tygli Goocha albo za pomocą krążków z gęstej siatki miedzianej lub stalowej.

2.5.3.3. Wykonanie oznaczania metodą normalizacji wewnętrznej. Kolumnę chromatograficzną przygotowaną wg 2.5.3.2 umieścić w termostacie chromatografu i przygotować do pracy chromatograf według właściwej instrukcji obsługi. Temperaturę termostatu ustalić na $125 \pm 1^\circ\text{C}$, szybkość przepływu gazu nośnego (wodoru) - na $90 \pm 100\text{ cm}^3$ na 1 min. Włączyć kompensator i odczekać do ustalenia się linii podstawowej. Stopioną próbkę węglowodórów obojętnych otrzymanych wg 2.5.2.2 wprowadzić za pomocą mikrostrzykawki ogrzanej do temperatury około 40°C do obiegu gazu nośnego.

Ilość próbki i oszczędność przyrządu należy dobrać tak, aby wysokość pików głównego składnika wynosiła co najmniej 85% szerokości taśmy rejestrującej. Ilość próbki nie powinna przekraczać 10 mm^3 .

Względne czasy retencji poszczególnych węglowodórów aromatycznych obojętnych oleju karbolowego zestawiono w tablicy. Chromatogram tych węglowodó-

rów, wykonany zgodnie z warunkami podanymi na chromatogramie przedstawiono na rys. 2.

Lp.	Składnik	Względny czas retencji
1	Benzen	1,00
2	Toluen	1,88
3	Etylobenzen	3,40
4	m + p -Ksylen	3,43
5	o -Ksylen	4,33
6	Kumen	4,33
7	Styren	5,27
8	m -Etylotoluen	5,83
9	p -Etylotoluen	5,83
10	Mezitylen	6,43
11	Pseudokumen	7,27
12	Hemimeliten	10,05
13	Hydrinden	11,25
14	Kumaron	13,75
15	Inden	15,93
16	Naftalen	50,27

Pomiary powierzchni przeprowadzić trzykrotnie i za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników trzech pomiarów nie różniących się więcej niż o 0,1 cm².

2.5.3.4. Obliczanie wyników. Zawartość poszczególnych węglowodorów (C) w oleju karbolowym obliczyć w procentach wagowo wg wzoru

$$C = \frac{P_x \cdot 100 \cdot m_3}{P_c \cdot m} \quad (5)$$

w którym:

P_x - powierzchnia pików danego składnika, cm²,

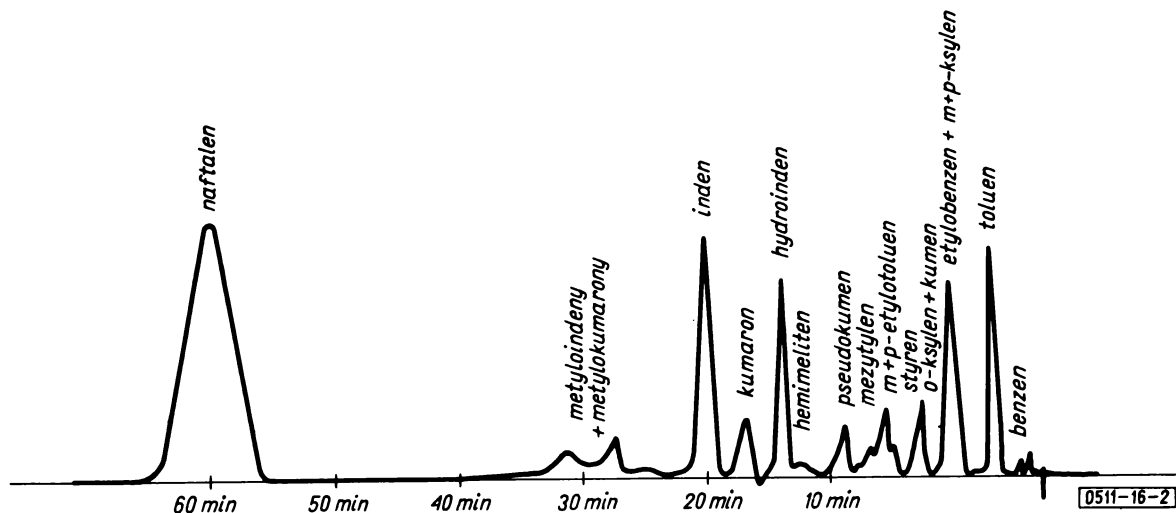
P_c - suma powierzchni pików wszystkich składników, cm²,

m_3 - masa węglowodorów obojętnych wg 2.5.2.2,

m - odważka badanej próbki, g.

2.5.4. Wykonanie oznaczania metodą wzorową wewnętrznego

2.5.4.1. Przygotowanie do oznaczania. Przez odważenie z dokładnością do $\pm 0,0002$ g sporządzić około 10 g mieszaniny oleju obojętnego otrzymanego wg 2.5.2.2 i oznaczanego składnika. Dodana ilość



Rys. 2. Chromatogram węglowodorów aromatycznych obojętnych kwasu karbolowego

Detektor - ciepłno-przewodnościowy, wypełnienie kolumny - 23% fosforanu trójkrezyłu na celicie, długość kolumny - 2 m, temperatura kolumny - 126°C, gaz nośny - wodór przepływający z szybkością 100 cm³ na 1 min.

Oznaczanie należy uznać za zakończone, jeżeli po 10 min, licząc od chwili pojawienia się ostatniego pików, linia podstawowa nie zmieni swego położenia.

Na otrzymanym chromatogramie należy wykreślić linię podstawową przez połączenie linii przed pojawieniem się pierwszego pików z linią po wykreśleniu ostatniego pików. Jeżeli linie tworzące poszczególne piki nie wracają dokładnie do linii podstawowej, należy wykreślić prostopadłe do linii podstawowych w miejscach największego zbliżenia linii wykresu do linii podstawowej.

Następnie zmierzyć za pomocą planimetru powierzchnie pików poszczególnych składników z dokładnością do 0,1 cm².

oznaczanego składnika powinna być w przybliżeniu równa oznaczonej wg 2.5.3 zawartości danego składnika w węglowodorach obojętnych.

2.5.4.2. Wykonanie oznaczania. Oznaczanie należy wykonać w identyczny sposób jak metodą normalizacji wewnętrznej wg 2.5.3.3.

2.5.4.3. Obliczanie wyników. Zawartość oznaczanego składnika (D) w oleju karbolowym obliczyć w procentach wagowo wg wzoru

$$D = \frac{P_x \cdot M_a \cdot 100}{\left(\frac{P_1}{P_2} \cdot P_b - P_x \right) (100 - M_a)} \cdot \frac{m_3}{m} \quad (6)$$

w którym:

- P_x - powierzchnia pików oznaczanego składnika z chromatogramu próbki oleju mytego (wg 2.5.3.3), cm^2 ,
 M_d - ilość dodanego składnika, % wag.,
 P_i - powierzchnia pików dowolnego składnika z chromatogramu otrzymanego wg 2.5.3.3, cm^2 ,
 P_j - powierzchnia pików tego samego składnika oo P_i z chromatogramu mieszaniny otrzymanego wg 2.5.4.2, cm^2 ,
 P_b - powierzchnia pików oznaczanego składnika z chromatogramu mieszaniny otrzymanego wg 2.5.4.2, cm^2 ,

m_3 - masa węglowodorów obojętnych wg 2.5.2.2, g,

m - odważka badanej próbki, g.

2.6. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą o wartości większe niż:

10% wyniku większego przy zawartości składnika poniżej 3%,

5% wyniku większego przy zawartości składnika 3 ÷ 10%,

2% wyniku większego przy zawartości składnika powyżej 10%.

K O N I E C