

PRODUKTY WĘGLOPOCHODNE	NORMA BRANŻOWA	BN-66
	Produkty węglowodorne	0511-06
	Oznaczanie składu zasad pirydynowych metodą chromatografii gazowej	Grupa katalogowa X 39

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest oznaczanie metodą chromatografii zawartości pirydyny, 2-metylopirydyny, 2,6-dwumetylopirydyny, 2-etylopirydyny, 3-metylopirydyny, 4-metylopirydyny, 2,5-dwumetylopirydyny, 2,4-dwumetylopirydyny, 2,3-dwumetylopirydyny i 2,4,6-trójmetylopirydyny w zasadach pirydynowych wrzących w temperaturze do 160°C.

1.2. Zakres stosowania normy. Niniejszą normę należy stosować do oznaczania składu frakcji pikolinowej trzystopniowej, frakcji 3,4-pikoliny, frakcji 2,4-lutydyny i zasad pirydynowych niskowrzących.

1.3. Normy związane

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

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada oznaczania. Metoda polega na chromatograficznym rozdzielaniu poszczególnych składników zasad pirydynowych w układzie gaz-ciecz i obliczeniu poszczególnych składników w oparciu o uzyskany chromatogram.

2.2. Aparaty i przyrządy

- a) Chromatograf gazowy z detektorem przewodnościowym.
- b) Rejestrator typu kompensacyjnego o szerokości skali min. 10 cm.
- c) Planimetr biegunowy typ PL-1 produkcji Polskich Zakładów Optycznych.
- d) Rurka ze stali nierdzewnej, miedziana lub szklana o średnicy wewnętrznej 4 - 6 mm i długości 4 m do sporządzenia kolumny chromatograficznej.
- e) Mikrostrzykawka pojemności 10 μ l.
- f) Łaźnia wodna.
- g) Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

2.3. Odczynniki i materiały

- a) Glikol polietylenowy 400 do chromatografii.
- b) Chromosorb P lub chromosorb W o ziarnie 0,18 \div 0,25 mm.
- c) Aceton cz.d.a.
- d) Kwas solny cz. stężony.
- e) Metanol cz.d.a.
- f) Wodorotlenek sodowy cz.d.a.
- g) Wodór elektrolityczny.

Zakłady Koksochemiczne „Hajduki”

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Rafinerii Nafty 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)

2.4. Przygotowanie do oznaczania

2.4.1. Aktywacja nośnika. Około 100 g ciromosorbu P lub chromosorbu W o ziarnie $0,18 \div 0,25$ mm zalać w zlewce stężonym kwasem solnym i odstawić na 24 godz. Po upływie tego czasu zlać kwas i przemywać nośnik wodą destylowaną do odczynu obojętnego. Przemyty nośnik wysuszyć w suszarce elektrycznej w temperaturze 120°C . Wysuszony nośnik przemyć na lejku sitowym 5-procentowym roztworem metanolowym wodorotlenku sodowego i suszyć ponownie w suszarce elektrycznej w temperaturze 120°C .

Wysuszony nośnik ochłodzić i przechowywać w eksykatorze nad stałym wodorotlenkiem sodowym.

2.4.2. Przygotowanie wypełnienia do kolumny chromatograficznej. Odważyć 100 g nośnika przygotowanego wg 2.4.1. w kolbie pojemności 1000 ml oraz oddzielnie 25 g glikolu polietylenowego. Glikol rozpuścić w 400 ml acetonu i tym roztworem zalać nośnik.

Kolbę wstawić pod wyciąg na 1 godz, wstrząsając energicznie co kilka minut. Następnie oddestylować aceton na łaźni wodnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Zawartość kolby przenieść do parownicy i suszyć przez 3 godz w suszarce elektrycznej w temperaturze 100°C , ochłodzić i przechowywać w eksykatorze nad stałym wodorotlenkiem sodowym.

2.4.3. Napełnianie kolumny chromatograficznej. Rurkę wg 2.2. d) napełnić otrzymanym wg 2.4.2 wypełnieniem, wsypywanym przez mały lejek. Następnie ubijać wypełnienie przez uderzanie końcem rurki o płytę gumową, dosypując równocześnie do rurki wypełnienie w miarę obniżania się jego poziomu.

Konce rurki zamknąć korkami z waty. Jeżeli chromatograf ma oryginalne kolumny, należy napełnić tyle odcinków, aby całkowita długość kolumny wynosiła 3,8 - 4,2 m. Przed użyciem świeżo wypełnioną kolumnę należy ogrzewać w termostacie chromatografu w temperaturze 110°C przez 6 godz, przepuszczając gaz nośny z szybkością 50 ml/min.

2.4.4. Przygotowanie próbki. Próbkę pobraną wg PN/C-04333 należy przed przystąpieniem do oznaczania odvodnić w następujący sposób: do 20 ml próbki dodać 5 g stałego wodorotlenku sodowego i odstawić na 1 godz. Probkę do oznaczania należy pobrać mikrostrzykawką z górnej klarownej warstwy.

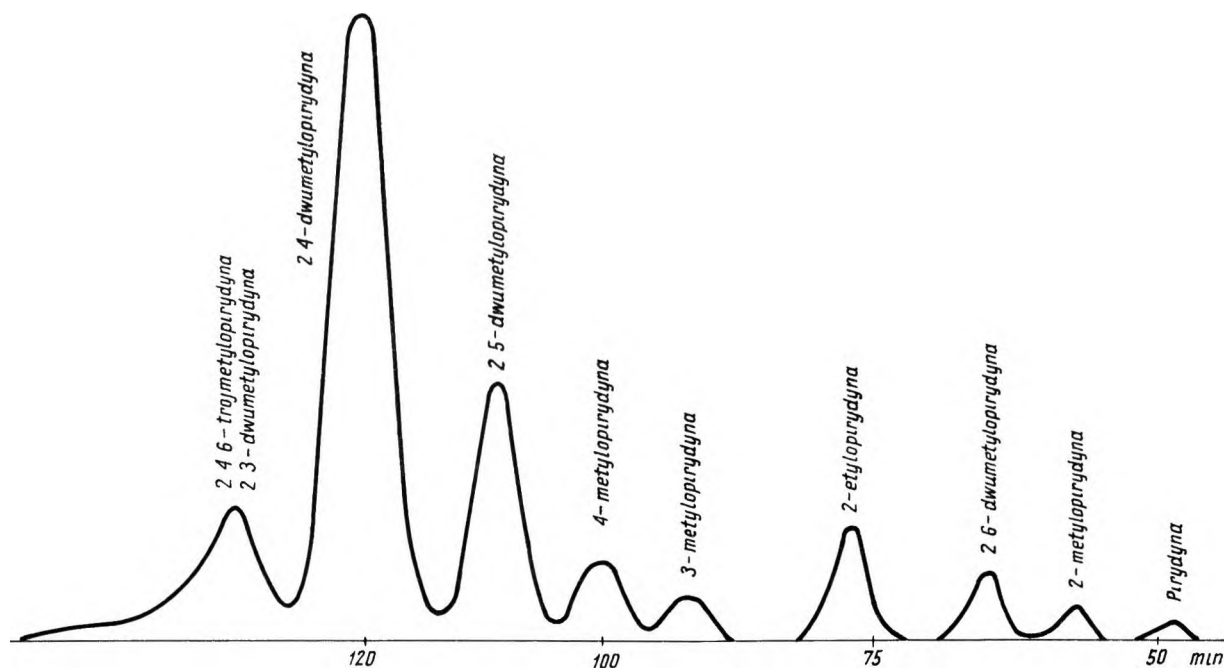
2.5. Wykonanie oznaczania. Po wmontowaniu przygotowanej wg 2.4 kolumny włączyć chromatograf zgodnie z instrukcją właściwą dla danego typu przyrządu i nastawić temperaturę termostatu na $100 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Ustalić przepływ gazu nośnego (wodoru) na 80 - 84 ml/min. Odczekać do ustalenia się linii podstawowej kompensografu. Włączyć przesuw taśmy rejestrującej z szybkością $240 \div 300$ mm/godz.

Próbkę przygotowaną wg 2.4.4 wprowadzić za pomocą mikrostrzykawki do dozownika prob. Ilość próbki i czułość przyrządu należy dobrać tak, aby wysokość pików głównego składnika wynosiła co najmniej 85% szerokości taśmy rejestrującej. Ilość próbki nie może przekraczać 10 μl .

Kolejność pojawiających się pików przedstawiono na chromatogramie wzorcowym oraz w tabelicy na str. 3, w której podano względne czasy retencji poszczególnych składników zasad pirydynowych w odniesieniu do pirydyny.

Oznaczanie uważa się za zakończone, jeżeli po 30 min, licząc od chwili pojawienia się ostatniego pików, linia podstawowa nie zmieni swego położenia. Dopuszcza się dryf linii podstawowej w granicach do 1% całkowitego wychylenia wskazówki kompensografu.

Po ukonczeniu oznaczania wyłącza się przesuw taśmy rejestrującej i odcina wykresiony chromatogram. Na otrzymanym chromatogramie wykresla się linię podstawową przez połączenie linii przed pojawieniem się pierwszego pików z linią po wykreśleniu ostatniego pików. Jeżeli linie tworzące poszczególne pików nie wracają dokładnie do linii podstawowej, należy je połączyć odręcznie przedłużając boki pików.



Chromatogram wzorcowy frakcji lutydynowej

Lp.	Składnik	Względny czas retencji
1	Pirydyna	1,0
2	2-metylopirydyna	1,2
3	2,6-dwumetylopirydyna	1,3
4	2-etylopirydyna	1,6
5	3-metylopirydyna	1,9
6	4-metylopirydyna	2,0
7	2,5-dwumetylopirydyna	2,2
8	2,4-dwumetylopirydyna	2,4
9	2,3-dwumetylopirydyna	2,7
	i	
	2,4,6-trójmetylopirydyna	2,7

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

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

Zawartość poszczególnych składników X w odniesieniu do próbki bezwodnej obliczyć w procentach wagowych wg wzoru

$$X = \frac{P_x}{P_c} \cdot 100$$

w którym:

P_x - powierzchnia pików danego składnika, cm^2 ,

P_c - suma powierzchni pików wszystkich składników, cm^2 .

2.6. Liczba oznaczeń. Należy wykonać co najmniej dwa oznaczenia. W analizach ruchowych dopuszcza się wykonanie tylko jednego oznaczenia.

2.7. Różnice między wynikami oznaczeń nie powinny przekraczać dla zawartości składnika:

do 10% - 0,5%,

10 ÷ 50% - 1,0%,

powyżej 50% - 2,0%.

2.8. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników oznaczeń wg 2.7.

K O N I E C