

PRODUKTY WĘGLOPOCHODNE	NORMA BRANZOWA	BN-69
	Produkty węglowodorne	0511-15
	<b>Oznaczanie zawartości aniliny w zasadach pirydynowych metodą chromatografii gazowej</b>	Grupa katalogowa X39

## 1. WSTĘP

**1.1. Przedmiot normy.** Przedmiotem normy jest oznaczanie zawartości aniliny w zasadach pirydynowych metodą chromatografii gazowej.

### 1.2. Normy związane

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

PN-56/C-04523 Oznaczanie zawartości wody metodą destylacyjną

## 2. METODA OZNACZANIA

**2.1. Zasada oznaczania** Metoda polega na chromatograficznym oddzieleniu aniliny od pozostałych składników zasad pirydynowych w układzie gaz - ciecz i obliczeniu zawartości aniliny w oparciu o uzyskany chromatogram

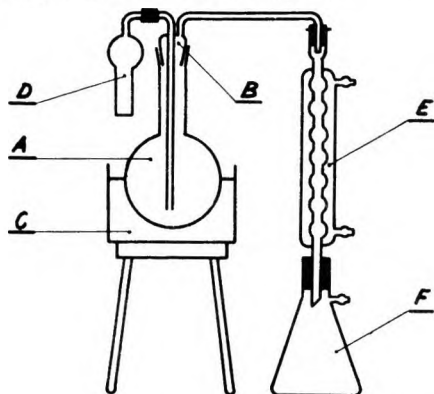
### 2.2. Aparatura i przyrządy

a) Chromatograf gazowy z detektorem ciepło-przewodnościowym

b) Planimetr biegunowy.

c) Kolumna miedziana, szklana lub ze stali nierdzewnej o średnicy wewnętrznej 4 - 6 mm, o grubości ścianki 1 - 2 mm i o długości 0,5 m.

d) Zestaw do przy otowiania wypełnienia kolumny (rys 1) składający się z kolby kulistej A pojemności 500 ml umieszczonej w łaźni wodnej C, nasadki B zabezpieczonej rurką z bezwodnym chlorkiem wapniowym D i połączonej z chłodnicą kulkową E umieszczoną w kolbie ssawkowej F.



Rys 1

0511-15-1

e) Piec elektryczny mufłowy.

f) Mikrostrzykawką pojemności 50  $\mu$ l.

### 2.3. Odczynniki i materiały

a) Glikol polietylenowy 1500 do chromatografii gazowej.

b) Ziemia krzemkowa do chromatografii gazowej o wielkości ziarna 0,15 - 0,2 mm lub chromosorb P 60/80 mesh.

c) Chloroform cz.d.a

d) Kwas solny cz., stężony.

e) Wodorotlenek sodowy cz., 3-procentowy roztwór w alkoholu metylowym.

f) Wodór elektrolityczny sprężony

g) Wodorotlenek sodowy cz.d.a.

i) Anilina cz.d.a

j) Chlorek wapniowy bezwodny

### 2.4. Przygotowanie do oznaczania

**2.4.1. Przygotowanie nosnika** Około 90 g ziemi krzemkowej lub chromosorbu P zalac w zlewce stężonym kwasem solnym i odstawić na 24 godz. Po upływie tego czasu zlac kwas i nosnik przemyć wodą destylowaną do odczynu obojętnego. Przemyty nosnik wysuszyć w suszarce w temperaturze 120°C, a następnie prażyć w piecu mufłowym przez 3 godz w temperaturze 300 - 350°C.

Wyprazony i ochłodzony nośnik zalac 3-procentowym roztworem wodorotlenku sodowego w alkoholu metylowym i po 30 min odsączyć na leжку sitowym, po czym suszyć w suszarce elektrycznej przez 2 godz w temperaturze 120°C.

**2.4.2 Przygotowanie wypełnienia kolumny.** Do kolby kulistej A pojemności 500 ml odważyć  $17 \pm 0,1$  g glikolu polietylenowego 1500, dodać 400 ml chloroformu i wymieszać do uzyskania jednolitego roztworu. Następnie dodać  $83 \pm 0,5$  g otrzymanego wg 2.4.1 nosnika i całość dokładnie wymieszać. Kolbę wstawić pod wyciąg na 30 min i wstrząsać nią energicznie co kilka minut. Następnie zestawić aparat wg rys. 1.

Kolbę A zamknąć nasadką B i wstawić do zimnej łaźni wodnej C. Na rurkę wlotową nasadki B nało-

Zakłady Koksochemiczne Hajduki

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Rafinerii Nafcy dnia 18 grudnia 1969 r  
jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 lipca 1970 r

(Mon Pol nr 6/1970 poz 62)

yc za pomocą węża gumowego rurkę z bezwodnym chlorkiem wapniowym *D*, natomiast rurkę wylotową połączyć z chłodnicą kulkową *E* której wylot umieścić w szczelnym korku w kolbie ssawkowej *F* Wylot kolby ssawkowej *F* połączyć z pompką wodną umieszczoną pod wyciągiem i włączyć ogrzewanie łaźni wodnej *C*. Odrzwać zawartość kolby *A* z równoczesnym odciąganiem par chloroformu tak długo, aż z chłodnicy *E* przestanie wyciekać chloroform, a zawartość kolby nie wykaze zapachu chloroformu. Otrzymane wypełnienie suszyć przez 3 godz w suszarce w temperaturze 90°C, po czym ochłodzić w eksykatorze nad stałym wodorotlenkiem sodowym.

### 2.4.3. Napełnianie kolumny chromatograficznej.

Kolumnę wg 2.2 c) zgłąc w połowie długości w kształt litery U lub inny, jeżeli tego wymaga konstrukcja termostatu, i napełnić kolejno obydwa końce otrzymanym wg 2.4.2 wypełnieniem.

Następnie ubijac wypełnienie dosypując równocześnie dalsze jego partie w miarę obniżania się jego poziomu.

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

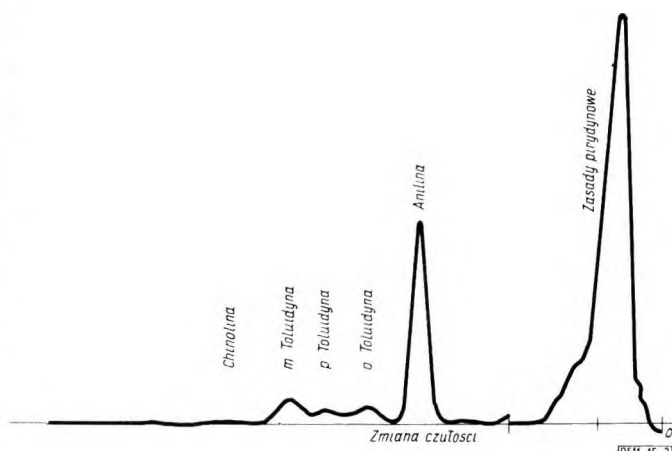
**2.4.4. Przygotowanie próbki.** W pobranej wg PN/C-04333 próbce należy oznaczyć zawartość wody wg PN-66/C-04523. Próbkę przeznaczoną do analizy chromatograficznej należy odwodnić w następujący sposób: do 20 ml próbki znajdującej się w kolbie stożkowej z doszlifowanym korkiem dodać 5 g stałego wodorotlenku sodowego, zamknąć kolbę i odstawić na 1 godz mieszając co pewien czas.

Do oznaczania należy pobrać próbkę z górnej wyklarowanej warstwy.

**2.5. Wykonanie oznaczania.** Kolumnę chromatograficzną przygotowaną wg 2.4.3 umieścić w termostacie chromatografu i przygotować do pracy przyrząd według właściwej instrukcji obsługi. Temperaturę termostatu nastawić na  $95 \pm 1^\circ\text{C}$ , ustalić przepływ gazu nośnego (wodoru) na  $300 - 350 \text{ cm}^3/\text{min}$ , włączyć kompensograf i odczekać do ustalenia się linii podstawowej. Przesuw taśmy rejestrującej powinien wynosić  $240 - 300 \text{ mm/godz}$ .

Próbkę przygotowaną wg 2.4.4 wprowadzić za pomocą mikrostrzykawki do obiegu gazu nośnego. Objętość próbki i czułość przyrządu należy dobrać tak, aby 1% aniliny dał pik o powierzchni co najmniej  $1 \text{ cm}^2$ . Objętość próbki nie może przekraczać  $20 \mu\text{l}$ . Przy niewielkich zawartościach aniliny należy odpowiednio zmniejszyć czułość detektora w czasie elucji pików zasad pirydynowych.

Na rys. 2 przedstawiono chromatogram typowych zasad pirydynowych wysokowrzących.



Rys. 2

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

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 pików nie wracają dokładnie do linii podstawowej, należy wykreślić prostopadłe do linii podstawowej w miejscach największego zbliżenia linii wykresu do linii podstawowej.

Następnie należy zmierzyć za pomocą planimetru powierzchnie poszczególnych pików z dokładnością do  $0,1 \text{ cm}^2$ . Pomiarów powierzchni należy przeprowadzić dwukrotnie i za wynik przyjąć średnią arytmetyczną pomiarów nie różniących się więcej niż  $0,1 \text{ cm}^2$ .

Powierzchnie pików wykreślonych przy zmniejszonej czułości detektora należy pomnożyć przez krotność zmniejszenia czułości.

Orientacyjną zawartość aniliny (*X*) obliczyć w % wag. wg wzoru

$$X = \frac{P_x}{P_c} \cdot 100 \quad (1)$$

w którym:

$P_x$  - powierzchnia pików aniliny,  $\text{cm}^2$ ,

$P_c$  - suma powierzchni pików wszystkich składników,  $\text{cm}^2$ .

Następnie sporządzić przez odważenie z dokładnością do  $\pm 0,0002 \text{ g}$  mieszaninę próbki (około 10 g) przygotowanej wg 2.4.4 i aniliny cz.d.a. Dodana ilość aniliny powinna być w przybliżeniu równa obliczonej orientacyjnej zawartości (*X*) aniliny w próbce.

Otrzymaną mieszaninę poddać analizie chromatograficznej w identyczny sposób jak analizowaną próbkę.

2.6. Obliczanie wyniku. Zawartość aniliny (Y) obliczyć w % wag. wg wzoru

$$Y = \frac{P_x M_a 100}{\left(\frac{P_1}{P_2} P_b - P_x\right) (100 - M_a)} \left(\frac{100 - W}{100}\right) \quad (2)$$

w którym:

- $P_x$  - powierzchnia pików aniliny z chromatogramu próbki,  $\text{cm}^2$ ,  
 $M_a$  - ilość dodanej do próbki aniliny, % wag.,  
 $P_1$  - powierzchnia pików zasad pirydynowych z chromatogramu próbki,  $\text{cm}^2$ ,  
 $P_2$  - powierzchnia pików zasad pirydynowych z chromatogramu mieszaniny,  $\text{cm}^2$ ,

$P_b$  - powierzchnia pików aniliny z chromatogramu mieszaniny,  $\text{cm}^2$ ,

W - zawartość wody oznaczona zgodnie z PN-66/C-04523, %.

2.7. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą o wartości większe niż 10% wyniku wyższego przy zawartości aniliny poniżej 3%,  
 5% wyniku wyższego przy zawartości aniliny 3 - 10%,  
 1% wyniku wyższego przy zawartości aniliny powyżej 10%.

K O N I E C