

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕКСАНОВ И НИЖЕ КИПЯЩИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
В БЕНЗИНАХ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ ОЛЕФИНА,
ПОСРЕДСТВОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Метод фирмы "ЮОП" 551-86

Авторское право фирмы "ЮОП"
1966, 1986 г.г.
Сохраняются все права

При использовании этого метода должны быть приняты эффективные меры охраны здоровья и безопасности. Отказ от использования этого метода способом, предписанным здесь, может быть опасным. Пользователи несут ответственность за практическую реализацию соответствующих мер предосторожности и за определение перед использованием применимости регулирующих ограничений.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Данный метод предназначен для определения бензола, отдельных гексанов и ниже кипящих углеводородов в бензинах, не содержащих олефинов и имеющих температуру выкипания 260 °C или ниже. Результаты могут быть представлены в массовых % или объемных % жидкости. Нижний предел обнаружения любого одиночного компонента составляет 0,5 массового %.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ МЕТОДА

Анализируемая проба вводится в газовый хроматограф, оснащенный капиллярной колонкой из кварцевого стекла. Состав пробы в массовых % получается с помощью количественного метода внутренней нормализации, при котором площади пиков всей пробы сначала корректируются по разнице в отклике, а затем нормируются по отношению к 100%. Дополнительный расчет преобразует результаты в объемные % жидкости.

АППАРАТУРА

Весы, точность снятия показаний 0,1 мг.

Хроматографическая колонка, 50 м из капилляров из кварцевого стекла с внутренним диаметром 0,21 мм, покрытых изнутри пленкой толщиной 0,50 мкм со сшитым метилмоносилоном, фирма "Хьюлетт Пэкард энелитикл сеплайз" (Hewlett Packard Analytical Supplies), номер по каталогу 190915-001, или эквивалентная.

Газовый хроматограф, программируемый на различное линейное изменение температуры и способный реализовать изотер-

мический процесс при 32 С; выполненный для капиллярной хроматографии, использующий систему ввода пробы с делением, имеющую стеклянную вставку с каналом для ввода, и оснащенный пламенно-ионизационным детектором, который будет давать отклик 30 мкВ на минимальную высоту пика для 0,1 массового % н-гексана при работе в установившихся условиях. Фоновый шум при этих условиях не превышает 3 мкВ.

Интегратор, электронный, или эквивалентное оборудование для получения площадей пиков. Это устройство должно интегрировать площади с достаточно большой скоростью, с тем чтобы можно было точно измерить узкие пики, обычно выдаваемые капиллярной колонкой.

Самописец, полная шкала 1 мВ, полномасштабный отклик 1с или менее.

Регулятор воздуха, двухступенчатый, высокочистый, фирма "Мейтисон" (Matheson), модель 3104-590, или эквивалентный.

Регулятор водорода, двухступенчатый, высокочистый, фирма "Мейтисон", модель 3104-350, или эквивалентный.

Регулятор азота, двухступенчатый, высокочистый, фирма "Мейтисон", модель 3104-580, или эквивалентный.

Дозатор, любой шприц или дозатор, способный ввести 0,5 мкл объем пробы, как, например, шприц "Хемилтон 701-NWG" (Hamilton 701-NWG), фирма "Олтек эсоузиэйтс" (Alltech Associates), или эквивалентный.

РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

Если не оговорено особо, все реактивы должны соответствовать техническим условиям, выпущенным Комитетом по аналитическим реактивам Американского химического общества, если такие технические условия имеются.

Воздух, общие углеводороды менее 2,0 частей на миллион, как, например, метан (нулевой поверочный газ).

Бензол, минимальная чистота 99,9%, фирма "Олдрич кемикл" (Aldrich Chemical), номер по каталогу 27070-9, или эквивалентный.

Этилбензол, минимальная чистота 99%, фирма "Олдрич кемикл", номер по каталогу E1250-8, или эквивалентный.

н-гексан, минимальная чистота 99%, фирма "Олдрич кемикл", номер по каталогу 13938-6 или эквивалентный.

Водород, минимальная чистота 99,95%, общие углеводороды менее 0,5 части на миллион, как, например, метан (нулевой поверочный газ).

Азот, минимальная чистота 99,99%, общие углеводороды менее 0,5 части на миллион, как, например, метан (нулевой поверочный газ).

Толуол, минимальная чистота 99%, фирма "Олдрич кемикл", номер по каталогу 17-996-5, или эквивалентный.

м-ксилол, минимальная чистота 99%, фирма "Олдрич кемикл", номер по каталогу 18-556-6, или эквивалентный.

о-ксилол, минимальная чистота 97%, фирма "Олдрич кемикл", номер по каталогу X104-0, или эквивалентный.

п-ксилол, минимальная чистота 99%, фирма "Олдрич кемикл", номер по каталогу 13444-9, или эквивалентный.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Эксплуатационные условия

Эксплуатационные условия для этого анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1

Газ-носитель	водород
Скорость газа-носителя	58 см/с (объемная скорость потока 1,1 мл/мин)
Детектор	пламенно-ионизационный
Температура детектора	250 С
Температура канала для ввода	225 С
Объемная скорость потока водорода*)	30 мл/мин
Объемная скорость потока воздуха*)	400 мл/мин
Кондиционированный газ	азот
Кондиционированная объемная скорость потока	30 мл/мин
Отношение деления потока	200:1
Программа температуры колонки	
начальная температура	32 С
начальное время	6 минут
программируемая скорость 1	5 С/мин
промежуточная температура	52 С
промежуточное время	14 минут
программируемая скорость 2	20 С/мин
конечная температура	230 С
конечное время	9 минут
Скорость движения диаграммной бумаги	1 см/мин
Величина пробы	0,5 мкл

*) По вопросу о рекомендуемых объемных скоростях потока обратитесь к руководству по прибору фирмы-изготовителя.

Методика хроматографии

Установите в газовый хроматограф колонку с капиллярами из кварцевого стекла и создайте установленные эксплуатационные условия. Повторно проверьте поток газа-носителя, а затем запрограммируйте термостат до 230 С. Поддерживайте эту температуру до тех пор, пока не будет получена постоянная нулевая линия при требуемой чувствительности. Охладите термостат колонки до 32 С. Введите 0,5 мкл пробы и немедленно запустите самописец, интегратор и запрограммированную последовательность изменения температуры колонки.

Идентифицируйте компоненты по получающейся в результате хроматограмме. Типовая хроматограмма приведена на прилагаемых рисунках. Если нужно, подтвердите местонахождение ароматических компонентов путем сравнения с калибровочной смесью (см. раздел "Калибровка").

Если результаты должны быть представлены в объемных % жидкости, определите относительную плотность пробы по методу ASTM D 4052 или по другому подходящему методу.

Калибровка

В данном анализе используется внутренняя нормализация всей пробы для количественного определения C6 без компонентов. Чтобы произвести точное измерение всей пробы, следует идентифицировать и откалибровать определенные компоненты вне диапазона C6. Это необходимо потому, что ароматические компоненты от C6 до C8, которые могут присутствовать в пробе, не будут иметь такой же отклик детектора, как неароматические компоненты. Всевозможные неароматические компоненты, по существу, имеют одинаковый отклик детектора.

Подготовьте калибровочную смесь так, как описано в методе ASTM D 4307, чтобы она содержала приблизительно равные количества н-гексана, бензола, толуола, этилбензола, о-ксилола, м-ксилола и п-ксилола. Взвесьте соответствующие количества каждого компонента с точностью до 0,1 мг. Выполните хроматографию смеси так, как это описано в разделе "Методика хроматографии". При этих условиях м-ксилол и п-ксилол могут проявиться вместе. Основываясь на 3 повторяемых обработках смеси, определите средний относительный коэффициент отклика

для каждого компонента, используя в качестве эталона н-гексан и следующую формулу:

$$F = AB/CD,$$

где А - интересующий компонент, массовые %;
В - площадь пика н-гексана;
С - н-гексан, массовые %;
D - площадь для интересующего компонента;
F - относительный коэффициент отклика компонента;

Определите относительные коэффициенты отклика, как указано выше, для каждого используемого прибора. Коэффициенты, приведенные в таблице 2, даны в виде примера и не будут иметь силу для всех приборов.

Таблица 2

Относительные коэффициенты отклика,
массовые %

н-гексан	1,000
бензол	0,917
толуол	0,960
этилбензол	0,973
о-ксилол	0,990
м-, п-ксилол	0,973

Для всех неароматических компонентов в пробе используйте относительный коэффициент отклика для н-гексана.

РАСЧЕТЫ

Получите площади пиков для каждого отдельного компонента или группы компонентов и вычислите концентрацию в пробе каждого компонента Сб и более легких с точностью до 0,1 массового %, используя следующую формулу:

$$\text{компонент, массовые \%} = 100 \times PF/T,$$

где F - относительный коэффициент отклика, определенный ранее;
Р - площадь для отдельного компонента;
Т - сумма произведений PF всех записанных пиков;
100 - коэффициент для преобразования в массовые %.

Для получения результатов в объемных % жидкости преобразуйте результаты в массовых %, полученные ранее, используя

следующую формулу:

$$\text{компонент, объемные \% жидкости} = MS/I,$$

где М - массовый \% интересующего компонента;

S - относительная плотность пробы;

I - относительная плотность интересующего компонента,
см. таблицу 3.

Таблица 3

Компонент	Относительная плотность, при 15,56 С.
Пропан	0,5077
Изобутан	0,5631
н-бутан	0,5844
Неопентан	0,6010
Изопентан	0,6248
н-пентан	0,6312
2,2-диметилбутан	0,6540
Циклопентан	0,7505
2,3-диметилбутан	0,6664
2-метилпентан	0,6579
3-метилпентан	0,6690
н-гексан	0,6641
Метилциклопентан	0,7535
Бензол	0,8846
Циклогексан	0,7834

ТОЧНОСТЬ

Основывающееся на 6 повторяемых определениях, расчетное стандартное отклонение для компонентов при заданных их концентрациях приведено в таблице 4. Результаты, дублированные одним и тем же оператором, не должны отличаться более чем на указанную допустимую разность (с 95% вероятностью).

Таблица 4
Данные о точности

Компонент	Концентрация, массовые %	Расчетное стандартное отклонение, массовые %	Допустимая разность, массовые %
н-бутан	0,8	0,004	0,01
н-пентан	23,7	0,012	0,04
циклопентан	2,0	0,008	0,03
н-гексан	7,7	0,012	0,04

ВРЕМЯ АНАЛИЗА

Время работы для одного анализа составляет 0.75 часа.
Требуемая трудоемкость составляет 0,38 часа.

ССЫЛКИ

ASTM Methods D 4052 и D 4307, 1986, Annual Book of ASTM Standards, 05.03, ASTM, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103.

Методы ASTM D 4052 и D 4307, "Ежегодный сборник стандартов ASTM за 1986 г", 05.03; 19103, г.Филадельфия, штат Пенсильвания, Рейс-стрит, 1916, ASTM.

ПРЕДЛАГАЕМЫЕ ПОСТАВЩИКИ

Фирма "Олдрич кемикл компани", 53233, г.Милуоки, штат Висконсин, Сент-Пол-авеню, западная сторона, 940.

(Aldrich Chemical Co., 940 W. St.Paul Ave., Milwaukee, WI 53233).

Фирма "Олтек эсоузиэйтс", 60015, г.Дирфилд, штат Иллинойс, Вокиген-роуд, 2051.

(Alltech Associates, 2051 Waukegan Rd., Deerfield, IL 60015).

Фирма "Хьюлетт Пезкард энелитикл сеплайз", 94043, г.Маунтин Вью, штат Калифорния, Логью-авеню, 333.

(Hewlett Packard Analytical Supplies, 33 Logue Ave., Mountain View, CA 94043).

Фирма "Мейтисон", 60434, г.Джолиэт, штат Иллинойс, почтовый ящик 96.

(Matheson, P.O.Box 96, Joliet, IL 60436).

Рис.1. Типовая хроматограмма:
1 - пуск; 2 - время, минуты; 3 - область C3-C6; 4 - бензол;
5 - толуол; 6 - этилбензол; 7 - п-ксилол; м-ксилол; 8 -
о-ксилол.

.

Рис.2. Типовая хроматограмма. Увеличение области C3-C6 (см.рис.1.):

1 - время, минуты; 2 - пропан; 3 - изобутан; 4 - н-бутан; 5 - изопентан; 6 - н-пентан; 7 - 2,2-диметилбутан; 8 - 2-метилпентан; 9 - 2,3-диметилбутан; 10 - циклопентан; 11 - 3-метилпентан; 12 - н-гексан; 13 - бензол; 14 - циклогексан