

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАНОЛА В НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТАХ
И СЖИЖЕННЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗАХ ПОСРЕДСТВОМ
ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Метод фирмы "ЮОП" 569-79

Авторское право фирмы "ЮОП"
- 1964, 1979 г.г.
Сохраняются все права

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Данный метод предназначен для определения метанола в сжиженных нефтяных газах, бензинах, нафтах, ароматических соединениях в пределах кипения нефти, топливах для реактивных двигателей и керосинах. Он пригоден в диапазоне концентраций метанола от 1 части на миллион до нескольких сотых частей на миллион и может быть приспособлен для проб, содержащих гораздо более высокие концентрации.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ МЕТОДА

Жидкие пробы

Метанол экстрагируется из 500 мл дистиллята 20-ю мл воды. Воспроизводимый объем экстракта вводится в хроматограф. Количественные результаты получаются исходя из площади записанного пика метанола с использованием поправочного коэффициента, получаемого из анализа смеси с известным содержанием метанола. Содержание метанола в пробе углеводорода вычисляется с использованием веса углеводорода и воды.

Пробы сжиженных нефтяных газов

Небольшая известная весовая порция воды вводится под давлением в баллон, содержащий взвешенное количество сжиженных нефтяных газов. Баллон встряхивается, и отбирается водная фаза. Затем водная фаза анализируется таким же образом, как и экстракты из жидких проб.

АППАРАТУРА

Хроматографическая колонка, 6,1 м из медных трубок со стандартной толщиной стенок, наружный диаметр 6,35 мм (1/4 дюйма), заполненная "Хромасорбом Т" с размером, соответствующим 30-60 мешам, покрытым до 10% уровня по весу "Карбоваксом 1540".

Газовый хроматограф, способный поддерживать температуру термостата на уровне 125 С и оснащенный термокондуктометрическим детектором, который будет давать минимальный отклик 0,8 мм²/число частей на миллион от метанола в водном

экстракте при работе в установившихся условиях.

Интегратор, электронный (по выбору).

Пипетка, 20-мл.

Самописец, 1-мВ, полномасштабный отклик 1 с.

Дозатор, любой шприц или система ввода, способные ввести воспроизводимый 25-мкл объем пробы.

Устройство ввода воды (требуется только для проб сжиженных нефтяных газов), длиной 30 см, из 1/4-дюймовой трубы из нержавеющей стали с небольшим запорным клапаном (как, например, игольчатый клапан из нержавеющей стали "Вайтей" типа 316 или эквивалентный) на каждом конце и соответствующими фитингами, пригодными для его подсоединения к баллону для пробы и к источнику гелия или водорода высокого давления (см. рис.1).

РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

"Карбовакс - 1540".

Фторуглеродная смола, "Хромасорб Т", с размером соответствующим 30-60 мешам.

Метанол, минимальная чистота 99,5%.

Вода, дистиллированная

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Экстрагирование

Метанол должен экстрагироваться из пробы непосредственно в том резервуаре, в котором он получается. Это исключает любые потери метанола, который растворяется в воде, абсорбируемый стенками резервуара. Оптимальная величина пробы составляет 500 мл. Однако может использоваться большая или меньшая проба, если объем воды, используемый для экстрагирования метанола, регулируется пропорционально величине пробы.

Жидкие пробы

Определите вес дистиллята в резервуаре, в котором он получается. Добавьте 20 мл воды в резервуар с пробой и снова взвесьте. Энергично встряхивайте в течение 10 минут, а затем дайте фазам возможность разделиться. Осторожно перенесите пипеткой большую часть экстракта в флакон надлежащего размера. Любой дистиллят, попадающий в пипетку во время переноса, должен быть удержан в пипетке и не добавлен в водно-спиртовую смесь в флаконе. Удалите в отходы экстрагированную про-

бу, а затем очистите и осушите резервуар. Взвесьте резервуар и определите чистый вес экстрагированной пробы дистиллята и вес воды, использованной при экстрагировании.

Пробы сжиженных нефтяных газов

Соберите приблизительно 500 мл пробы сжиженного нефтяного газа в 1-литровый баллон из нержавеющей стали и взвесьте с точностью до 0,5 г. Введите воду под давлением на дно удерживаемого вертикально устройства ввода воды и закройте клапаны с обоих концов. Прикрепите конец устройства ввода воды к баллону для пробы (см.рис.1). Прикрепите другой конец к источнику гелия или водорода, избыточное давление которого должно быть на 344,74 кПа (50 фунт-сил/кв.дюйм) выше, чем давление пробы (обычно достаточно избыточного давления 1379 кПа (200 фунт-сил/кв.дюйм) или меньше).

Откройте клапаны А, В, С и D с тем, чтобы вытеснить воду, содержащуюся в устройстве ввода, в баллон для пробы. Закройте клапаны А и D и отсоедините баллон для пробы. С точностью до 0,5 г определите вес баллона, который в данное время содержит пробу и воду. Энергично встряхивайте баллон в течение 10 минут. Закрепите баллон в вертикальном положении и дайте содержимому отстояться. Осторожно откройте донный клапан и слейте большую часть водной фазы в флакон.

ПРЕДОСТЕРЕЖЕНИЕ: Когда будет удалена вся вода, углеводород устремится наружу. Выпустите пробу углеводорода из баллона, приняв меры безопасности, и определите вес пустого баллона.

Хроматография

Эксплуатационные условия

Газ-носитель	гелий
Объемная скорость потока носителя	100 мл/мин
Детектор	термокондуктометрический
Температура колонки	125 °C
Температура канала для ввода	250 °C
Температура блока детектора	225 °C
Ток в измерительном мосте детектора	190 мА
Скорость движения диаграммной бумаги самописца	1 см/мин
Диапазон самописца	1 мВ - полная шкала
Величина пробы	25 мкл, воспроизводимая

Калибровка

Количественные результаты основываются на вводе воспроизводимых объемов пробы и использовании коэффициента отклика для установления связи получаемой площади пика с весовыми частями на миллион.

Приготовьте эталонную смесь, содержащую метанол и воду при предполагаемой концентрации в экстракте пробы, взвешенном с точностью 0,0001 г. Например, эталонная смесь, содержащая приблизительно 55 весовых частей метанола на миллион в воде, готовится следующим образом:

Осторожно взвесьте вместе, с точностью до 0,0001 г, 2 мл метанола и 20 мл воды в небольшом флаконе. Обеспечьте, чтобы в промежутке между всеми взвешиваниями несмешанная жидкость не контактировала с крышкой резервуара, вызывая преимущественные потери. После добавления обоих компонентов тщательно перемешайте эту смесь путем встряхивания.

Выполните три последовательных разбавления, тщательно взвешивая, 1 части (2 мл) смеси 10 частями (20 мл) воды. Тщательно перемешивайте в промежутке между разбавлениями. Каждая смесь должна иметь окончательный объем 22 мл, с тем чтобы эти количества были достаточно большими для точного взвешивания. Исходя из записанных весов вычислите весовую часть метанола на миллион в окончательной смеси. Делайте хроматограмму смеси так, как это описано в разделе "Методика хроматографии", по меньшей мере, один раз в день или в каждой серии анализов.

Вычислите коэффициент отклика, установив соотношение весовых частей на миллион на единицу площади пика для метанола следующим образом:

$$F = C/N,$$

где C - концентрация метанола, весовые части на миллион;
F - коэффициент отклика для метанола для 25-мкл пробы;
N - площадь пика метанола.

Методика хроматографии

Смонтируйте хроматографическую колонку и создайте установленные условия. Когда будет получена постоянная нулевая линия самописца, введите в хроматограф 25 мкл экстракта и запишите запуск анализа на ленточную диаграммную бумагу. Измерьте площадь пика метанола, определяемую из полученной хроматограммы. Время удерживания метанола составляет приблизительно 3 минуты, см. хроматограммы на рис. 2 и 3 (примечание 1).

Сделайте дублированные вводы каждого экстракта и определите среднее значение из двух результатов.

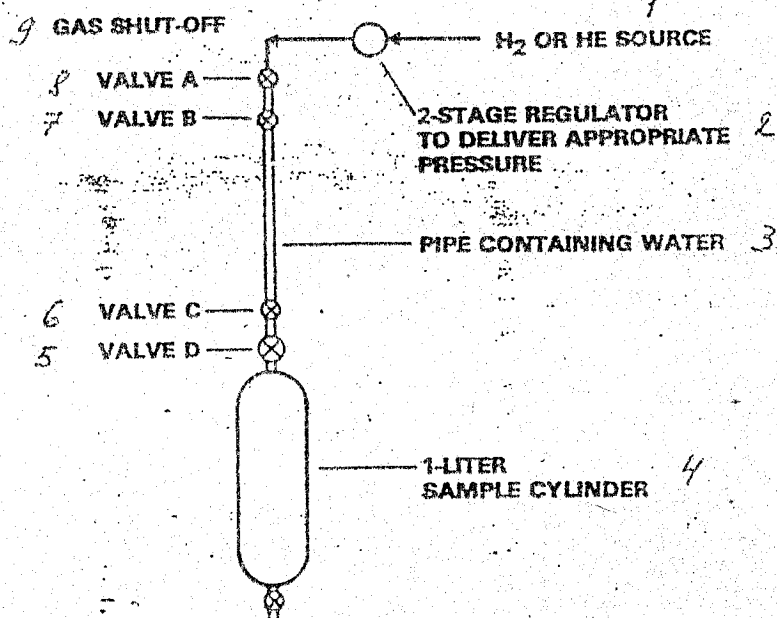


Рис. 1. Устройство ввода воды для сжиженных нефтяных газов. 1 - источник H₂ или He; 2 - 2-ступенчатый регулятор для получения соответствующего давления; 3 - труба, содержащая воду; 4 - 1-литровый баллон для пробы; 5 - клапан D; 6 - клапан C; 7 - клапан B; 8 - клапан A; 9 - газовый запорный

РАСЧЕТЫ

Пробы из ряда нефти, содержащие ароматические углеводороды, требуют использования коэффициента извлечения (примечание 2). Нижеследующие расчеты, в сущности, позволяют почитать коэффициент извлечения, применяемый для поправок на полное удаление метанола из пробы, содержащей ароматические углеводороды. Поправка может изменяться от нуля до 30% в зависимости от количества и среднего углеродного числа ароматических соединений в пробе (примечание 3).

Среднее углеродное число
ароматических соединений в пробе

$$\text{Среднее углеродное число } N = \frac{6B + 7T + 8X + 9Y}{Z}$$

где В - бензол, весовые %%;
Т - толуол, весовые %%;
Х - ксилол, весовые %%;
У - С + ароматические соединения, весовые %%;
Z - В+Т+Х+У.

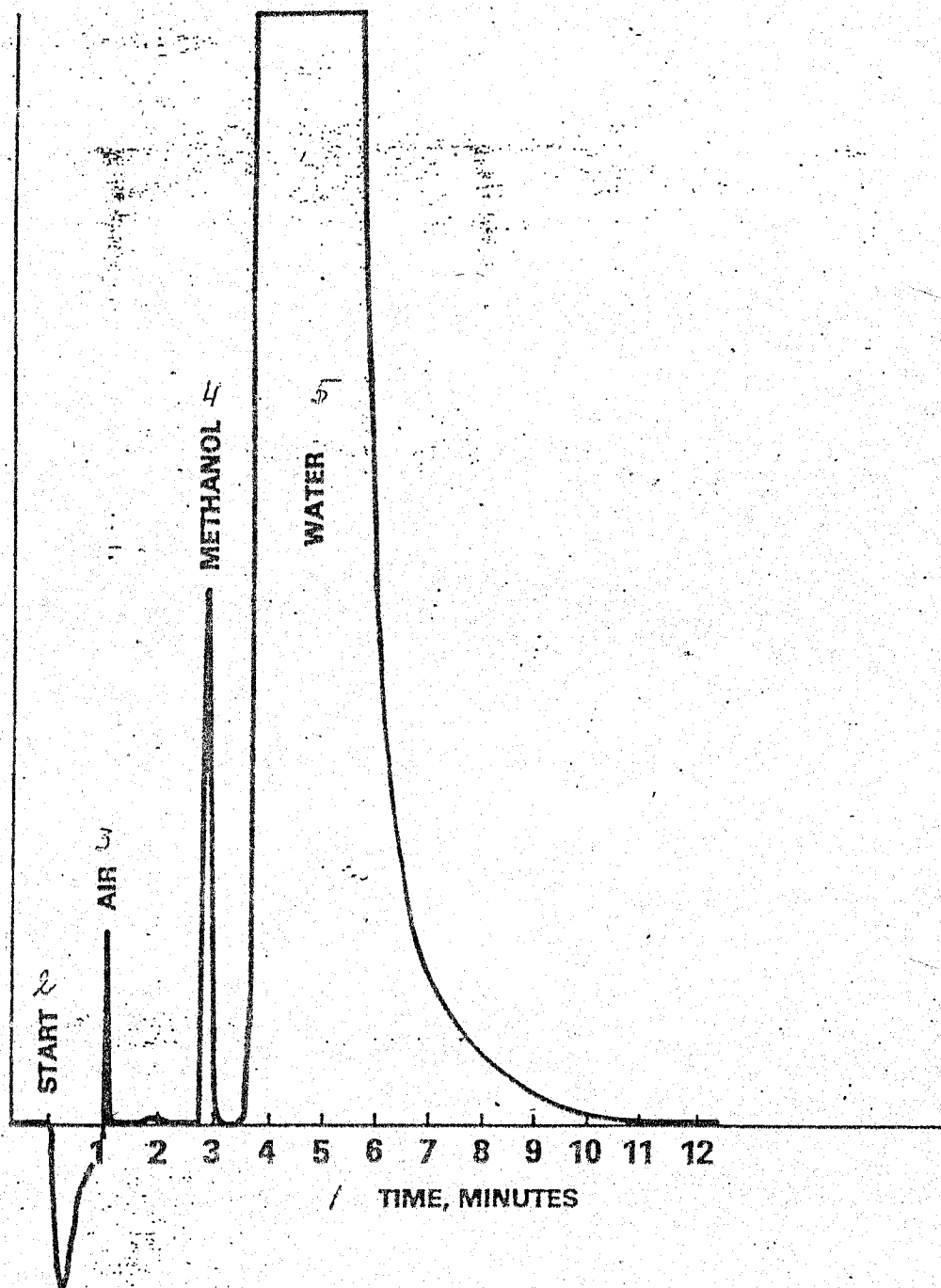


Рис. 2. Хроматограмма, получаемая для водного экстракта дистиллята:

1 - время, минуты; 2 - пуск; 3 - воздух; 4 - метанол; 5 - вода

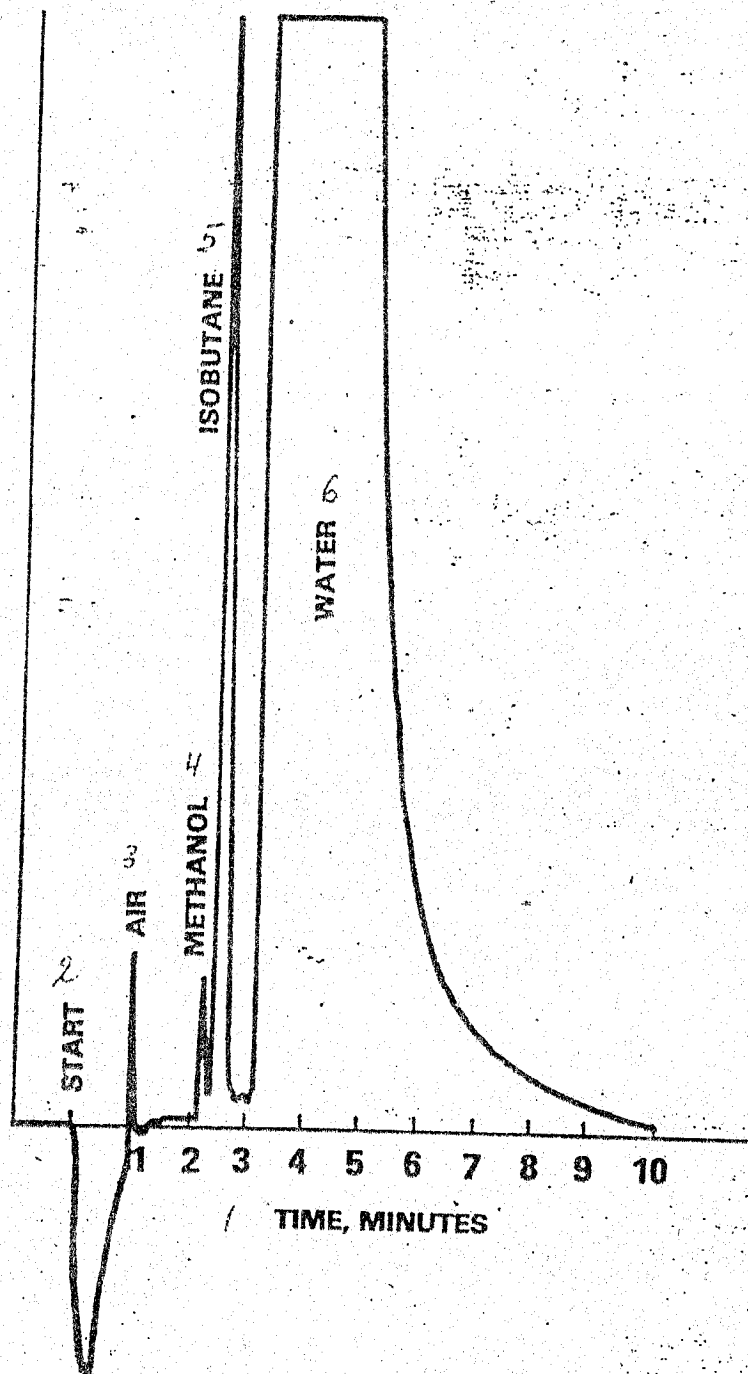


Рис.3. Хроматограмма, получаемая для водного экстракта сжиженных нефтяных газов:
 1 - время, минуты; 2 - пуск; 3 - воздух; 4 - метанол; 5 - изобутан, 5 - вода

Коэффициенты извлечения метанола

Эффективный коэффициент извлечения пробы $S = P + ZR/100$,

где P - неароматические соединения в пробе $(100-Z)$, весовые %;

R - коэффициент извлечения ароматических соединений из рис. 4 для среднего углеродного числа N , вычисленного выше (см. примечание 4).

Z - определено ранее.

Расчет пробы

Вычислите весовые части метанола на миллион в пробе углеводорода, используя следующее уравнение:

Метанол, весовые части на миллион = $AFWS/G$

где A - средняя площадь пика метанола, в единицах, согласующихся с H в разделе "Калибровка";

F - коэффициент отклика, определенный ранее;

G - вес экстрагируемой пробы, г;

S - значение, вычисленное выше для дистиллятов (для проб сжиженных нефтяных газов или прочих проб, не содержащих ароматические соединения, $S = 1$);

W - вес воды, используемой при экстрагировании, г.

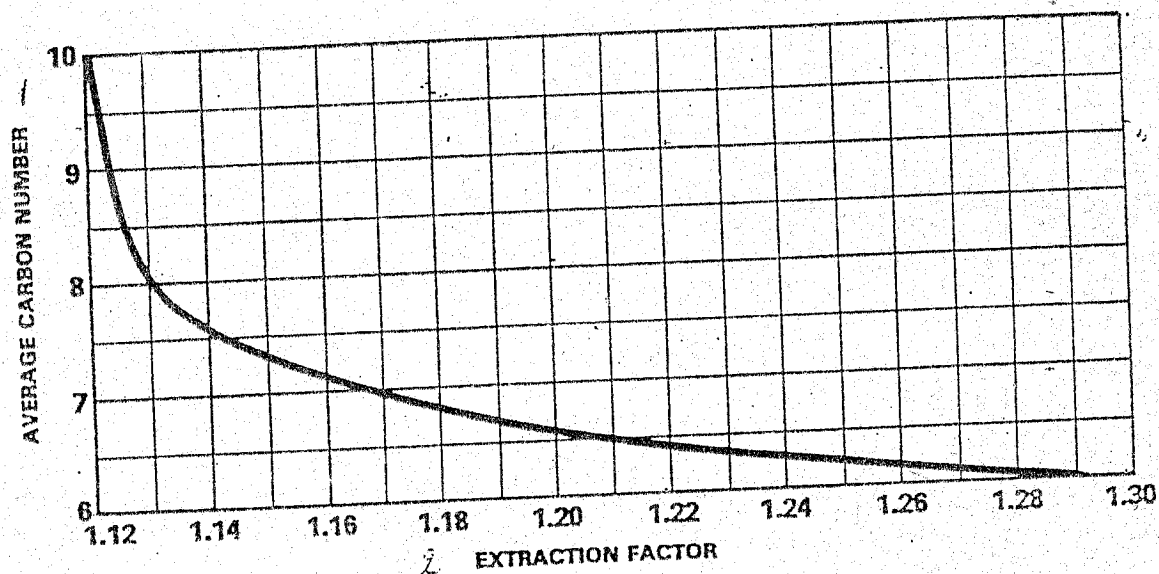


Рис. 4. Коэффициенты извлечения метанола для ароматических углеводородов:

1 - среднее углеродное число; 2 - коэффициент извлечения

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Хроматограмма (рис.2) представляет водный экстракт из 50 г пробы нефти, который содержит 10 частей метанола на миллион. Хроматограмма на рис.3 представляет водный экстракт из 350 г пробы изобутана, который содержит 1 часть метанола на миллион. Отметьте присутствие незначительных количеств изобутана на рис.3 и малое смещение времени удерживания метанола.

2. Выше кипящие ароматические соединения оказывают пренебрежимо малое воздействие на коэффициенты извлечения. Коэффициент извлечения для парафинов был признан равным 1,0 и не требующим поправок. Анализ проб, содержащих ощутимые концентрации олефинов, потребует экспериментального определения коэффициентов извлечения с помощью приготовленных и проанализированных известных смесей, подобных имеющимся в составе пробы.

3. Расчет коэффициента извлечения предполагается выполнять перед анализом для распределения по углеродному числу содержания ароматических соединений, как, например, с использованием метода фирмы "ЮОП" 394.

4. График среднего углеродного числа в зависимости от экстрагируемого количества получен по лабораторным данным фирмы "ЮОП".

ТОЧНОСТЬ

Расчетное стандартное отклонение для метанола при различных концентрациях приведено ниже. К дублированным результатам, полученным одним и тем же оператором, нужно относиться с недоверием, если они отличаются более чем на величины, приведенные в столбце "допустимая разность" (с 95% вероятностью).

Уровень метанола, весовые части на миллион	Число повторяемых опытов	Расчетное стандартное отклонение, весовые части на млн.	Допустимая разность, весовые части на миллион	Тип пробы
1	6	0,05	0,18	изобутан
10	6	0,07	0,24	нафта

ПРЕЦИЗИОННОСТЬ

Основываясь на шести стандартах при уровне 1 части метанола на миллион в изобутане, было вычислено, что средняя ошибка должна составлять 0,1 части метанола на миллион. Основываясь на шести стандартах при уровне 10 частей метанола на миллион в нефти, было вычислено, что средняя ошибка должна составлять 0,9 части метанола на миллион.

ВРЕМЯ АНАЛИЗА

Время работы для одного анализа, включая работу со смесью, составляет 0.67 часа. Требуемая трудоемкость составляет 0,5 человеко-часа, когда анализируются серии пробы.

ПРЕДЛАГАЕМЫЕ ПОСТАВЩИКИ

Фирма "Олтек эсоузиэйтс", 60004, г.Арлингтон Хайтс, штат Иллинойс, Кемпус-драйв, 202.

(Alltech Associates, Inc., 202 Campus Drive, Arlington Heights, IL 60004).

Фирма "Сарджент-Велч сайентифик компани", 60076, г.Скоки, штат Иллинойс, Линдер-авеню, северная сторона, 7300.

(Sargent-Velch Scientific Company, 7300 N.Linder Ave., Skokie, IL 60076).

Фирма "Спектра-физикс", 95051, г.Санта Клара, штат Калифорния, Стендер-вей, 2905.

(Spectra-Physics, 2905 Stender Way, Santa Clara, CA 95051).