

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ СО И СО₂
В ВОДОРОДЕ И ЛЕГКИХ ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ
ПОСРЕДСТВОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Метод фирмы "ЮОП" 603-88

Авторское право фирмы "ЮОП"
1971, 1988 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 низких концентраций (от 0,5 до 500 мольных частей на миллион) окиси углерода (СО) и двуокиси углерода (СО₂) в высокочистом водороде и других пробах газовой фазы. Нижний предел обнаружения либо СО, либо СО₂ в водороде составляет 0,5 мольной части на миллион. Нижний предел обнаружения СО в пробах, содержащих высокие концентрации кислорода, аргона или азота, составляет 5 мольных частей на миллион. Метан при концентрациях выше 5 мольных % будет мешать определению двуокиси углерода.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ МЕТОДА

Воспроизводимый объем пробы вводится в газохроматографическую колонку с насадкой из полиэфирной смолы. Интересующие компоненты растворяются отдельно и проходят через каталитический реактор, где двуокись углерода и окись углерода превращаются в метан. Преобразованные соединения проходят через колонку с молекулярным ситом для абсорбции любой образовавшейся воды и снижения выбросов давления в хроматографическую систему. Для обнаружения создаваемого метана используется водородный пламенно-ионизационный детектор. Концентрации СО и СО₂ вычисляются с использованием внешнего эталонного метода количественного определения.

АППАРАТУРА

Хроматографическая колонка N 1, 9,1 м из трубок из нержавеющей стали, наружный диаметр 1,6 мм (1/16 дюйма) x внутренний диаметр 1,27 мм (0,050 дюйма), заполненных "Порапаком

Q" с размером, соответствующим 80-100 мешам, фирма "Олтек асоузиэйтс" (Alltech Associates), или эквивалентная.

Хроматографическая колонка N 2, 3 м из трубок из нержавеющей стали, наружный диаметр 1,6 мм (1/16 дюйма) x внутренний диаметр 1,27 мм (0,050 дюйма), заполненных молекулярными ситами 13X с размером ячеек 60-80 мешей, фирма "Олтек асоузиэйтс", или эквивалентная.

Газовый хроматограф, способный контролировать температуру изотермического термостата на уровне 30 С, с программированием температуры до 350 С, оснащенный пламенно-ионизационным детектором, который будет давать минимальный отклик в 10 раз выше уровня фонового шума для 1 мольной части СО на миллион.

Нагревательный патрон, 200 ватт, длиной 50 мм при наружном диаметре 10 мм, фирма "ETS иквипмент" (ETS Equipment), или эквивалентный.

Интегратор, электронный, или эквивалентный, для получения площадей пиков.

Изоляция, стекловолоконная, способная выдерживать 600 С, фирма "А&М инсьюлейшн" (A&M Insulation), или эквивалентная.

Гидрогенизационная труба, 30 см из трубок из нержавеющей стали, наружный диаметр 1,6 мм (1/16 дюйма) x внутренний диаметр 1,27 мм (0,050 дюйма).

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

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

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

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

Газовая петля, 1-мл, фирма "Вэлко инструмент" (Valco Instrument), деталь Nr SL1KC6UW, или эквивалентная.

Терморегулятор, фирма "Вэлко инструмент", модель ITS K-10-999, или эквивалентный.

Клапан обратной продувки, фирма "Вэлко инструмент", модель C8UWP, или эквивалентный.

Клапан для отбора газовых проб, фирма "Вэлко инструмент", модель C6UWP, 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. Ссылки на воду означают деионизированную или дистиллированную воду, за исключением оговоренных случаев.

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

Смеси:

N 1: 5 мольных частей CO на миллион, 5 мольных частей CO₂ на миллион и 25 мольных частей CH₄ на миллион в водороде, фирма "Мэйтисон", или эквивалентная.

N 2: 200 мольных частей CO на миллион, 200 мольных частей CO₂ на миллион и 200 мольных частей CH₄ на миллион в водороде, фирма "Мэйтисон", или эквивалентная.

Стекловата, лабораторная.

Водород, нулевой поверочный газ, общие углеводороды менее 0,5 части на миллион, как, например, метан.

Гидрогенизационный катализатор, никель или кизельгур, фирма "Олдрич" (Aldrich), номер по каталогу 20 878-7, или эквивалентный.

Азот, нулевой поверочный газ, общие углеводороды менее 0,5 части на миллион, как, например, метан.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Эксплуатационные условия

Рекомендуемые эксплуатационные условия для этого анализа приведены в нижеследующей таблице. Могут быть использованы другие условия, если они обеспечивают требуемые чувствительность и хроматографическое разделение, эквивалентные тем, которые приведены на типовой хроматограмме (рис. 2).

Таблица

Газ-носитель	водород
Объемные скорости потока газа-носителя (А и В)	30 мл/мин
Объемная скорость потока воздуха*	240 мл/мин
Объемная скорость потока кондиционированного водорода*	10 мл/мин
Объемная скорость потока кондиционированного азота*	40 мл/мин
Температура детектора	150 С
Температура колонки	30 С
Температура гидрогенизатора	480-500 С
Скорость движения диаграммной бумаги самописца	0,5 см/мин
Величина пробы	1 мл

*) См. технические условия фирмы-изготовителя на прибор.

Подготовка гидрогенизатора

Установите пробку из стекловаты приблизительно в 30 мм от одного конца гидрогенизационной трубы. Насыпьте в нее гидрогенизационный катализатор для создания слоя катализатора длиной приблизительно 25 мм и установите вторую пробку из стекловаты, чтобы удерживать его на месте.

Плотно обмотайте гидрогенизационную трубу вокруг нагревательного патрона, с тем чтобы поступающий газ водород предварительно нагревался в пустой части трубы, прежде чем он пройдет через катализатор. Обмотайте сборку изоляцией и соедините нагревательный патрон с терморегулятором. Установите в прибор так, как это описано в разделе "Подготовка аппаратуры".

Кондиционирование колонок

Индивидуально проведите предварительную подготовку хроматографических колонок в термостате колонок, используя следующие процедуры:

Колонка N 1 ("Порапак Q") - установите расход водорода 30 мл/мин, запрограммируйте температуру от 70 до 250 С при изменении со скоростью 4 С/мин и выдерживайте ее при этой температуре в течение 8 часов. Дайте колонке охладиться до окружающей температуры и удалите ее из хроматографа.

Колонка N 2 (молекулярные сита 13X) - установите расход водорода 30 мл/мин, запрограммируйте температуру от 70 до 350 С при изменении со скоростью 2 С/мин и выдерживайте ее при этой температуре в течение 2 часов. Дайте колонке охладиться до окружающей температуры и удалите ее из хроматографа.

диться до окружающей температуры и немедленно установите колонки N 1 и N 2 в прибор так, как это описано в разделе "Подготовка аппаратуры".

Подготовка аппаратуры

Соберите аппарат так, как показано на технологической схеме рис.1. Сплошные линии на схеме указывают направление потока газа в положении продувки вперед, тогда как ломаные линии указывают направление потока в положении обратной продувки. ПРЕДОСТЕРЕЖЕНИЕ: утечка газа-носителя водорода в ограниченном объеме термостата колонки может вызвать сильный взрыв. Поэтому обязательно следует каждый раз проверять на утечку выполненное соединение и периодически после этого.

Пока клапан обратной продувки находится в положении ломаной линии, нагрейте гидрогенизатор до 600 С и поддерживайте эту температуру в течение 2 часов. Снизьте температуру гидрогенизатора до 500 С и поверните клапан обратной продувки в положение сплошной линии.

Методика хроматографии

Установите надлежащие эксплуатационные условия и продувайте колонки азотом до тех пор, пока не будет получена постоянная нулевая линия самописца.

Установите клапан для отбора газовой пробы и клапан обратной продувки в положение сплошной линии. Продуйте газовую петлю пробой, подлежащей анализу. Выключите продувку пробы, дайте несколько секунд на уравнивание давления и введите пробу путем поворота клапана для отбора газовых проб в положение ввода (ломаная линия). Запустите интегратор и отметьте время ввода на ленточном самописце. Типовая хроматограмма приведена на рис.2. После того как проявится пик преобразованного CO_2 , установите клапан обратной продувки в положение ломаной линии и выполните обратную продувку из колонки любых более тяжелых компонентов (см.примечания 1 и 2).

Оставьте клапан обратной продувки в положении ломаной линии до тех пор, пока не проявится полностью пик обратной продувки. Определите площади пиков преобразованных CO и CO_2 из получившейся в результате хроматограммы.

Калибровка

Для установления связи площадей пиков преобразованных CO и CO_2 с мольными частями на миллион требуются коэффициенты отклика. Для калибровки проб, содержащих низкую концентрацию CO и/или CO_2 , используется стандартная смесь, содержащая 5 мольных частей CO на миллион, 5 мольных частей CO_2 на

миллион и 25 мольных частей метана на миллион в водороде, в то время как для проб, содержащих высокие концентрации СО и/или СО₂, используется смесь, содержащая 200 мольных частей СО на миллион, 200 мольных частей СО₂ на миллион и 200 мольных частей метана на миллион. Метан включается в смеси для наблюдения эффекта разделения хроматографических колонок и эффекта гидрогенизации реактора.

Проанализируйте соответствующую смесь так, как это описано в разделе "Методика хроматографии" для СО, СО₂ и метана. Определите площади пиков метана и преобразованного СО и СО₂. Вычислите коэффициент отклика, устанавливающий соотношение мольных частей на миллион на единицу площади пика для каждого компонента следующим образом:

$$K = P/A,$$

где А - площадь пика для преобразованного СО, СО₂ или метана;
К - коэффициент отклика для преобразованного СО, СО₂ или метана для одномиллилитрового объема пробы;
Р - мольные части СО, СО₂ или метана на миллион.

Если происходит разделение нулевой линии между всеми тремя компонентами, эффективность разделения хроматографических колонок является удовлетворительной. Если коэффициенты отклика для СО и СО₂ отличаются от коэффициента метана не более чем на 5%, эффективность гидрогенизационного реактива является удовлетворительной.

Определяйте коэффициенты отклика так, как указано выше, ежедневно для каждого используемого прибора.

РАСЧЕТЫ

Вычислите мольные части на миллион интересующего компонента в пробе с точностью до 1 мольной части на миллион, используя следующее уравнение:

$$\text{Компонент, мольные части на миллион} = KS,$$

где К - коэффициент отклика для преобразованного компонента, определенный ранее;
S - площадь пика для преобразованного компонента.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Необходимо предотвращать прохождение более тяжелых углеводородов через реактор, чтобы избежать какого-либо накопления углерода на поверхности катализатора.

2. Метан при концентрациях пробы выше 1 мольного % может вызвать накопление углерода в катализаторе. Для удаления этого накопления углерода, вводите воздух шесть раз или до тех пор, пока наблюдаемый СО не станет меньше 0,5 мольной части на миллион.

ТОЧНОСТЬ

Сходимость

Основывающееся на двух испытаниях, проведенных каждым из двух химиков-лаборантов в каждый из двух дней (8 испытаний) в одной лаборатории, лабораторное расчетное стандартное отклонение вычислено при концентрациях, приведенных в нижеприведенной таблице. Два испытания, проведенные в одной лаборатории различными химиками-лаборантами в различные дни, не должны отличаться более чем на приведенные допустимые разности (с 95% вероятностью).

Компонент	Концентрация, мольные части на миллион	Расчетное стандартное отклонение, мольные части на млн.	Допустимая разность, мольные части на миллион
Окись углерода	4	0,09	0,4
Окись углерода	214	2,4	9,0
Двуокись углерода	6	0,58	2,0
Двуокись углерода	182	2,6	10,0

Воспроизводимость

В настоящее время данных для вычисления воспроизводимости испытания недостаточно.

ВРЕМЯ АНАЛИЗА

Время работы и требуемая трудоемкость для одного анализа одинаковы - 0,25 часа.

ПРЕДЛАГАЕМЫЕ ПОСТАВЩИКИ

Фирма "А&М инсьюлейшн", 60614, Чикаго, штат Иллинойс, Клайбуэн-авеню, северная сторона, 2614.

(A&M Insulation, 2614 N.Clybourn Ave., Chicago, IL 60614).

Фирма "Олдрич кемикл компани", 53201, г.Милуоки, штат Висконсин, почтовый ящик 355.

(Aldrich Chemical Co., PO Box 355, Milwaukee, WI 53201).

Фирма "Олтек эсоушизйтс", 60015, г.Дирфилд, штат Иллинойс, Вокигэн-роуд, 2051.

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

Фирма "ETS иквайпмент", 60559, г.Дэриэн, штат Иллинойс, Плэнфилд-роуд, 408.

(ETS Equipment, 408 Plainfield Rd., Darien, IL 60559).

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

(Matheson, PO Box 96, Joliet, IL 60434).

Фирма "Вэлко инструмент компани", 77255, г.Хьюстон, штат Техас, почтовый ящик 55603.

(Valco Instrument Co.Inc., PO Box 55603, Houston, TX 77255).

Рис. 1. Технологическая схема:

1 - хроматографическая колонка N 1; 2 - детектор; 3 - конди-

ционированный N₂; 4 - воздух; 5 - кондиционированный N₂; 6 - выпуск; 7 - хроматографическая колонка N 2; 8 - терморегулятор; 9 - гидрогенизационная труба; 10 - регулирование потока "В"; 11 - клапан обратной продувки; 12 - регулирование потока "А"; 13 - вход пробы; 14 - выход пробы; 15 - газовая петля; 16 - клапан для отбора газовых проб

Рис. 2. Типовая хроматограмма:

1 - время удерживания, минуты; 2 - пуск; 3 - окись углерода; 4 - метан; 5 - двуокись углерода; 6 - положение обратной продувки