

МЕТОДИКА

измерения массовой доли компонентов
контактного газа дегидрирования изобутана

МИ-246-11-НТЦ

1 Область применения

Методика предназначена для определения химического состава контактного газа дегидрирования изобутана хроматографическим методом.

2 Принцип метода

Полный анализ компонентного состава выполняется на двух приборах:

- легкие компоненты (H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 и CO) на хроматографе с детектором по теплопроводности с насадочной колонкой, заполненной молекулярными ситами;
- углеводородные компоненты (C_2-C_5 и CO_2) на хроматографе с детектором по теплопроводности с насадочной колонкой, заполненной сорбентом триэтиленгликольдибутират на диатомитовом носителе.

Расчет хроматограмм проводится методами абсолютной градуировки и внутренней нормализации, с учетом поправочных коэффициентов чувствительности.

3 Характеристика погрешности измерений

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерения массовой доли компонентов с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Норматив оперативного контроля повторяемости (сходимости) результатов измерения массовой доли компонентов

Диапазон концентраций, %	Предел повторяемости (сходимости), г, % отн*.
0,1-1,0	25
1,0-5,0	16
5,0-30,0	10
30,0-60,0	4

* Допускаемая разность результатов двух параллельных измерений, приемлемых для расчета результата измерения.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Хроматограф № 1 газовый лабораторный с детектором по теплопроводности с краном-дозатором.

Хроматографическая колонка из нержавеющей стали длиной 3 м, диаметром 3 мм, заполненная молекулярными ситами NaX, фр. 0,25-0,50 мм, прокаленными при температуре 410 °С в течение 4 часов.

Хроматограф № 2 газовый лабораторный с детектором по теплопроводности.

Хроматографическая колонка из нержавеющей стали длиной 5-6 м, диаметром 3 мм, заполненная сорбентом триэтиленгликольдибутират на диатомитовом носителе, фр. 0,25-0,50 мм, прокаленный при температуре 1000 °С.

Трубка хлоркальциевая ТХ-П ГОСТ 25336-82.

Газометр градуированный с ценой деления 100 см³, составленный из двух склянок объемом 1,0 дм³ ГОСТ 25336-82.

Газометр для отбора проб, составленный из двух склянок объемом 1,0 дм³ ГОСТ 25336-82.

Шприцы медицинские вместимостью 2 и 20 см³ ГОСТ 22967-90.

Измерительная лупа ЛИ-3-10х кратная, цена деления 0,1 мм ГОСТ 25706-83.

Линейка измерительная с ценой деления 1мм ГОСТ 427-75.

Изобутилен (изобутан) ТУ 38.109504-81 (ТУ 0272-025-00151638-99).

Газ-носитель – водород технический ГОСТ 3022-80, аргон ГОСТ 10157-79.

Насыщенный раствор хлорида натрия в воде (рассол).

Примечание 1:

1 все реактивы, используемые для анализа должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.. Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в т.ч. импортных, с квалификацией не ниже ч.д.а.;

2 допускается применение программы компьютерного управления и обработки хроматографической информации, вспомогательных устройств и материалов, отличающихся от указанных в перечне, если обеспечивается выполнение требований по эффективности колонки, степени разделения компонентов.

5 Требования безопасности

- Соблюдать требования инструкции И-88-09-НТЦ «По охране труда для работников химических лабораторий ООО «Тольяттикаучук»».
- Требования охраны труда при работе с химическими реактивами ГОСТ 12.1.007-76.
- Требования мер безопасности по эксплуатации хроматографа в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

6 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускаются лица, имеющие квалификацию лаборанта химического анализа не ниже 4 разряда, с опытом выполнения хроматографических измерений, и обученные правилам безопасного труда в химической лаборатории.

7 Условия выполнения измерений

7.1 Измерения проводят в нормальных лабораторных условиях в соответствии с ГОСТ 15150-69:

- температура окружающего воздуха $(25 \pm 5) ^\circ\text{C}$;
- напряжение в сети $(220 \pm 10) \text{ В}$.

7.2 Режим работы хроматографа № 1:

- температура детектора и испарителя, $^\circ\text{C}$ 80;
- температура термостата колонки, $^\circ\text{C}$ 30-35;
- расход газа-носителя аргон, $\text{см}^3/\text{мин}$ 20-30;

7.3 Режим работы хроматографа № 2:

- температура детектора и испарителя, $^\circ\text{C}$ 80;
- температура термостата колонки, $^\circ\text{C}$ 30-35;
- расход газа-носителя водород, $\text{см}^3/\text{мин}$ 20-30.

8 Подготовка к выполнению измерений

8.1 Кондиционирование колонки

Заполненные колонки устанавливают в термостаты хроматографов № 1 и № 2, не подсоединяя выходные концы колонок к детекторам во избежание их загрязнения, и активируют, продувая газом-носителем не менее 3-5 часов при температуре $25-40 ^\circ\text{C}$. Затем колонки подсоединяют к детекторам и задают указанные в п.7.2 и п.7.3 режимы работы. К измерениям приступают после стабилизации параметров рабочих режимов хроматографов и нулевых линий на чувствительном масштабе.

8.2 Градуировка хроматографа № 1

Градуировка хроматографа заключается в определении абсолютного градуировочного коэффициента и производится по градуировочным смесям азота в воздухе.

В газометр объемом $1,0 \text{ дм}^3$ набирают воздух и через хлоркальциевую трубку подсоединяют к крану-дозатору хроматографа № 1. Напорную склянку устанавливают выше газометра так, чтобы воздух находился под давлением. Пробу вводят следующим образом: кран-дозатор ставят в положение отбора пробы, открывают кран на газометре, продувают анализируемым газом систему ввода пробы (на продувку брать не менее 100 см^3). Затем закрывают кран на газометре и через 4 секунды кран-дозатор переключают в положение анализа.

При отсутствии кран-дозатора на хроматографе воздух набирают в медицинский шприц в количестве 1 или 2 см^3 и вводят в дозатор хроматографа.

На соответствующей чувствительности самописца выписывают 2-3 хроматограммы.

На хроматограммах определяют площадь пика азота. Площадь определяют как произведение высоты пика, измеренной от вершины до основания, включая толщину линий с точностью до 0,5 мм, на ширину пика на половине его высоты, измеренную от внешнего контура одной стороны пика до внутреннего контура другой стороны с точностью до 0,05 мм.

Приведенную площадь пика (S_{N_2} , мм²) вычисляют по формуле:

$$S_{N_2} = h \cdot a \cdot M,$$

где h – высота хроматографического пика азота, мм;

a – ширина пика азота, измеренная на половине его высоте, мм;

M – масштаб делителя сигнала.

Значение градуировочного коэффициента (K , % об/мм²) определяют по формуле:

$$K = \frac{78,1}{S_{N_2}},$$

где 78,1 – содержание азота в воздухе, % об;

S_{N_2} – площадь пика азота, мм².

Расчет градуировочного коэффициента производят до третьей значащей цифры, после запятой. Находят среднее значение градуировочного коэффициента из 2-3-х определений, округляют до второй значащей цифры и используют в дальнейшей работе.

Определение градуировочного коэффициента проводят один раз в сутки. Расхождение значений градуировочного коэффициента между сменами из одной искусственной смеси не должно превышать 10 % отн.

Примечание 2: в случае использования хроматографа с автоматизированной обработкой хроматограмм допускается выражение площади пиков в других единицах.

9 Выполнение измерений

Анализируемую пробу из газометра вводят последовательно в хроматографы № 1 и № 2.

Ввод пробы и элюирование хроматограмм выполняются согласно п.8.2.

При отсутствии кран-дозаторов на хроматографах, перемешанную анализируемую пробу набирают медицинским шприцем в объеме 1 или 2 см³ и вводят последовательно в дозаторы хроматографов.

На соответствующих чувствительностях самописцев выписывают две хроматограммы.

Примечание 3: хроматографирование анализируемой пробы должно строго соответствовать условиям хроматографирования градуировочных смесей.

10 Обработка результатов измерений и расчет веса 1 литра пробы

10.1 Идентификацию компонентов проводят по относительным временам удерживания, приведенным в таблице 2.

Таблица 2 – Молекулярный вес компонентов, относительные времена удерживания компонентов (мол. сита – стандарт – азот, ТЭГНМ – стандарт – бутадие-1,3) и объемные поправочные коэффициенты чувствительности (стандарт – н-бутан)

Наименование компонента	Молекулярный вес компонента, г	Относительные времена удерживания		Поправочные коэффициенты чувствительности, K_i
		Мол. сита	ТЭГНМ	
1	2	3	4	5
Водород	2	0,32	-	0,091
Кислород	32	0,64	-	0,81
Азот	28	1,00	-	1,00
Метан	16	1,71	-	0,37
Оксид углерода	28	2,14	-	1,00
Воздух + Метан	-	-	0,19	2,07
Этан + Этилен	28	-	0,23	1,70
Двуокись углерода	44	-	0,25	1,80
Пропан	44	-	0,29	1,22
Пропилен	42	-	0,34	1,27
Изобутан	58	-	0,39	1,02
н-Бутан	58	-	0,53	1,00
Бутен-1	56	-	0,64	1,04
(α – бутилен) + Изобутилен	56	-	0,77	1,02
Транс-бутен-2 (транс-β-бутилен)	56	-	0,88	1,02
Цис-бутен-2 (цис-β-бутилен)	56	-	0,94	0,87
Изопентан	72	-	1,00	1,10
Бутадиен-1,3 (дивинил)	54	-	1,19	0,85
н-Пентан	72	-	2,40	0,95
Изопрен	68	-		

10.2 Вычисление результатов измерений.

Количественный анализ легких компонентов (H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 и CO) в объемных процентах по хроматограмме 1 проводят методом абсолютной градуировки с учетом поправочных коэффициентов чувствительности по формуле:

$$C_i = h_i \cdot a_i \cdot M_i \cdot K_i \cdot K, \% \text{ об.},$$

где C_i – объемная доля определяемого компонента, %;

h_i – высота хроматографического пика определяемого компонента, мм;

a_i — ширина пика определяемого компонента, измеренная на половине его высоте, мм;

M_i — масштаб делителя сигнала определяемого компонента на полученной хроматограмме;

K_i — поправочный коэффициент чувствительности;

K — градуировочный коэффициент, % об/мм².

Суммарную объемную долю легких компонентов в анализируемой пробе рассчитывают по формуле:

$$C'_i = 100 - \Sigma C_i, \%,$$

где ΣC_i — суммарная объемная доля углеводородных компонентов, %.

Количественный расчет углеводородных компонентов (C_2 - C_5 и CO_2) в объемных процентах по хроматограмме 2 производят методом внутренней нормализации с учетом поправочных коэффициентов чувствительности и с учетом легких компонентов по формуле:

$$C''_i = \frac{S_i}{\Sigma S_i} \cdot 100, \% \text{ об},$$

где C''_i — объемная доля определяемого компонента, % об;

S_i — приведенная площадь определяемого компонента, мм²;

ΣS_i — сумма приведенных площадей компонентов, мм².

Абсолютную объемную долю определяемого компонента ($C_{аб}$, %) рассчитывают по формуле:

$$C_{аб} = C''_i \cdot \frac{C'_i}{100}$$

Перевод объемных процентов в массовые (C , % мас) производят по формуле:

$$C = \frac{C' \cdot M_i}{\Sigma (C' \cdot M_i)} \cdot 100,$$

где C' — объемная доля определяемого компонента, %;

M_i — молекулярный вес определяемого компонента, приведенный в таблице 2.

Примечание 4: массовая доля а-бутилена принимается равной 0,20 %, тяжелого остатка — 1,00 %.

10.3 Вес 1 литра пробы (B , г/дм³) рассчитывается по формуле:

$$B = \frac{\Sigma(C' \cdot M_i)}{100 \cdot 22,4} = \frac{\Sigma(C' \cdot M_i)}{2240},$$

где C' – объемная доля определяемого компонента, %;

M_i – молекулярный вес компонента, г;

100 – перевод в объемные доли;

22,4 – объем грамм-молекулы газа при нормальных условиях, дм^3 .

11 Оформление результатов измерений

Для двух параллельных измерений получают два значения C_1 и C_2 , рассчитывают среднее арифметическое $C_{\text{ср}}$, вычисляют расхождение между параллельными измерениями:

$$r = \frac{|C_1 - C_2|}{C_{\text{ср}}} \cdot 100, \% \text{ отн}$$

Если расхождение между параллельными измерениями не превышает допустимого (r), полученное среднее арифметическое округляют до первого значащего знака и принимают за результат измерений.

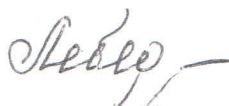
Если расхождения между параллельными измерениями превышает предел повторяемости (r), то выполняют действия, согласно п. 5.2.2.2 ГОСТ 5725-6-2002.

Результаты расчета допускаемого расхождения приведены в приложении.

Начальник НТЦ

Начальник ИАЛ НТЦ

Химик ИАЛ НТЦ



С.А. Лебедева

Н.А. Леонтьева

Е.О. Куликова