

ROPA NAFTOWA I PRZETWORY NAFTOWE	NORMA BRANŻOWA	BN-68
	Oznaczanie zawartości alkenów-1 metodą chromatografii gazowej	0532-04
		Grupa katalogowa II 49

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest oznaczanie zawartości alkenów-1 metodą chromatografii gazowej we frakcjach wrzących w granicach $30 \div 300^{\circ}\text{C}$ otrzymywanych z procesu krakingu termicznego parafiny lub gaczu. Metodę niniejszą można stosować również do oznaczania n-alkenów oraz benzenu i toluenu, które mogą występować wspólnie z alkenami-1 w wyżej wymienionych frakcjach.

1.2. Określenia

1.2.1. Czas retencji danego składnika - czas mierzony w minutach od momentu wprowadzenia próbki badanego produktu do kolumny do uzyskania maksimum piku tego składnika.

1.2.2. Względny czas retencji danego składnika - stosunek czasu retencji tego składnika do czasu retencji substancji przyjętej za wzorzec.

1.3. Normy związane

PN-66/C-04000 Ropa naftowa i przetwory naftowe.
Pobieranie próbek
PN-61/C-84908 Wodór techniczny sprężony
BN-64/0531-03 Przetwory naftowe. Analiza techniczna ropy naftowej
BN-65/0532-02 Analiza gazu płynnego metodą chromatografii gazowej

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada oznaczania wg BN-65/0532-02 p. 2.1 z tą różnicą, że do oznaczania stosować kolumny chromatograficzne sporządzone wg 2.4.1 i 2.4.2, przy czym metodę kalibracyjną należy stosować w przypadkach, gdy zachodzi konieczność wykonania oznaczania z dokładnością do:

- 10% przy zawartości danego składnika poniżej 3%,
- 5% przy zawartości danego składnika $3 \div 10\%$,
- 1% przy zawartości danego składnika powyżej 10%.

2.2. Aparatura i przyrządy

a) Chromatograf z detektorem cieplno-przewodnościowym (katarometrem) lub detektorem β -jonizacyjnym.

b) Rejestrator, najlepiej typu kompensacyjnego o szerokości skali minimum 20 cm i stałej czasowej nie większej niż 2 sek. Poziom szumów rejestratora nie powinien przekraczać 0,3% pełnej skali.

c) Strzykawka kalibrowana pojemności co najmniej 10 μl z działką elementarną co 1 μl do chromatografu z detekcją przewodnościową.

Mikropipeta pojemności 0,05 i 0,1 μl lub strzykawka kalibrowana pojemności 1 μl z działką elementarną co 0,01 μl - do chromatografu z detekcją β -jonizacyjną.

d) Planimetr biegunowy lub integrator.

e) Precyzyjny zawór redukcyjny z manometrem dla argonu do chromatografu z detekcją β -jonizacyjną. Precyzyjny zawór redukcyjny z manometrem dla wodoru do chromatografu z detekcją przewodnościową.

f) Zawór iglicowy.

g) Rurka ze stali nierdzewnej lub materiału niekorodującego o średnicy wewnętrznej $5 \div 6$ mm do sporządzania kolumn chromatograficznych.

h) Suszarka elektryczna.

i) Wibrator elektryczny.

j) Zestaw do przygotowania wypełnienia kolumny wg BN-65/0532-02 p. 2.2 m).

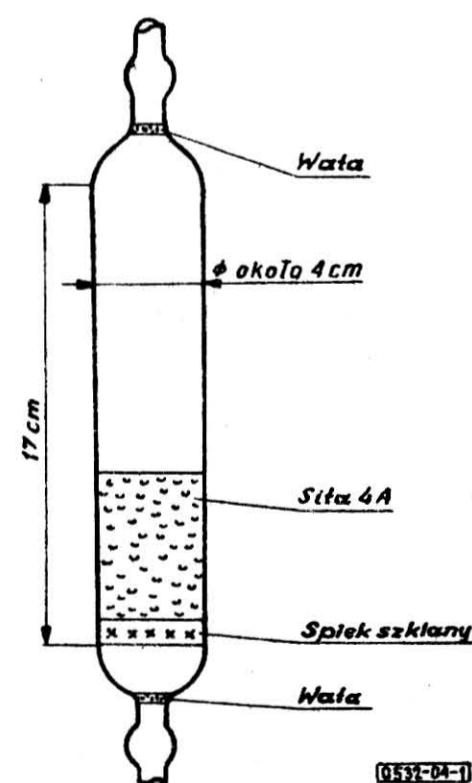
k) Eksykator z żelazem krzemionkowym.

l) Piec elektryczny muflowy.

ł) Pompka wodna.

m) Sącziki średnie.

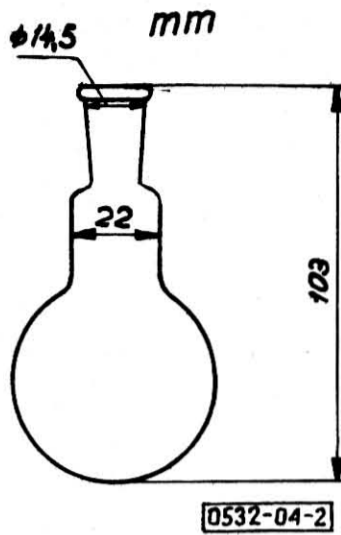
n) Rurka adsorpcyjna z sitami molekularnymi 4 A lub żelazem krzemionkowym (rys. 1).



Rys. 1

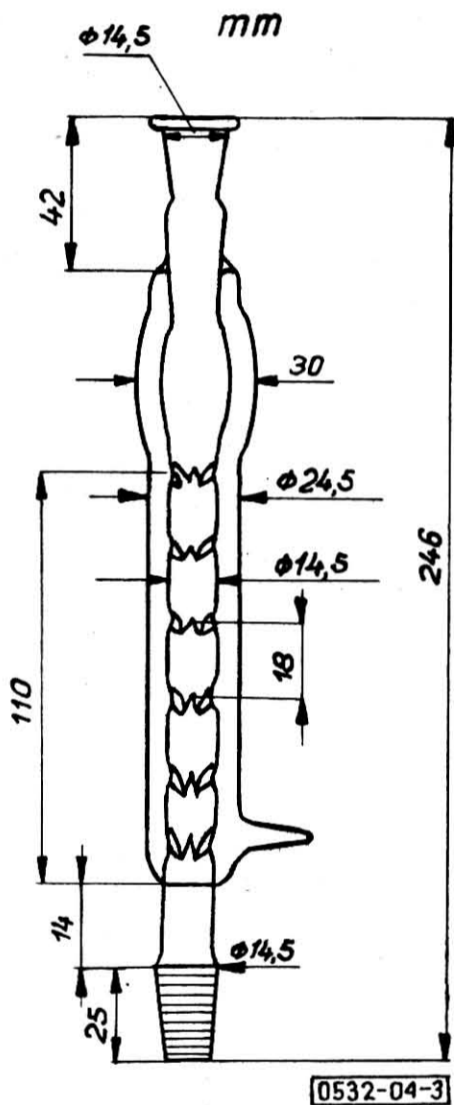
Instytut Technologii Nafty
Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Rafinerii Nafty dnia 5 marca 1968 r.
jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 października 1968 r.
(Mon. Pol. nr 25/1968 poz. 166)

o) Zestaw destylacyjny składający się z:
- kolby kulistej ze szlifem (rys. 2),



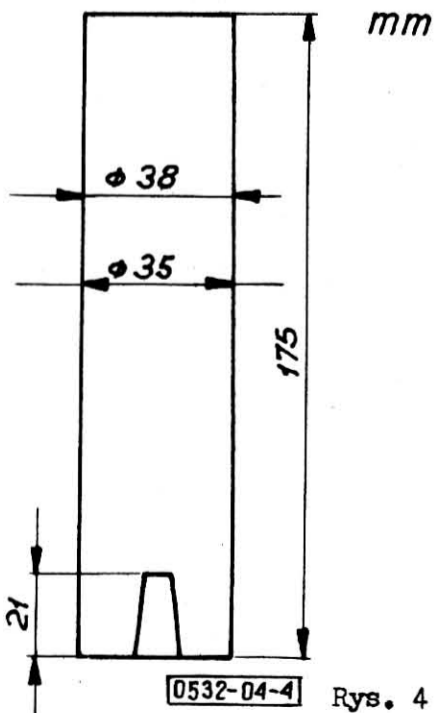
Rys. 2

- kolumny destylacyjnej złożonej z rury, której na obwodzie zrobiono 24 wgłębienia - po 4 wgłębienia na sześciu wysokościach; kolumna ma płaszcz próżniowy (około 10^{-3} Tr) (rys. 3),



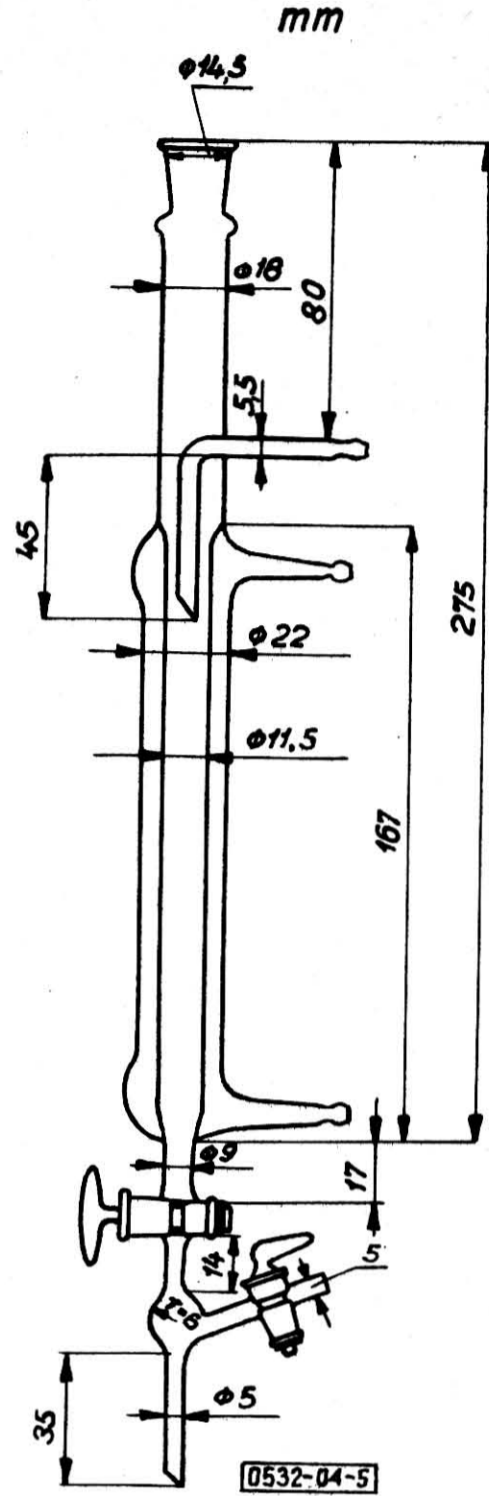
Rys. 3

- osłony szklanej (rys. 4),



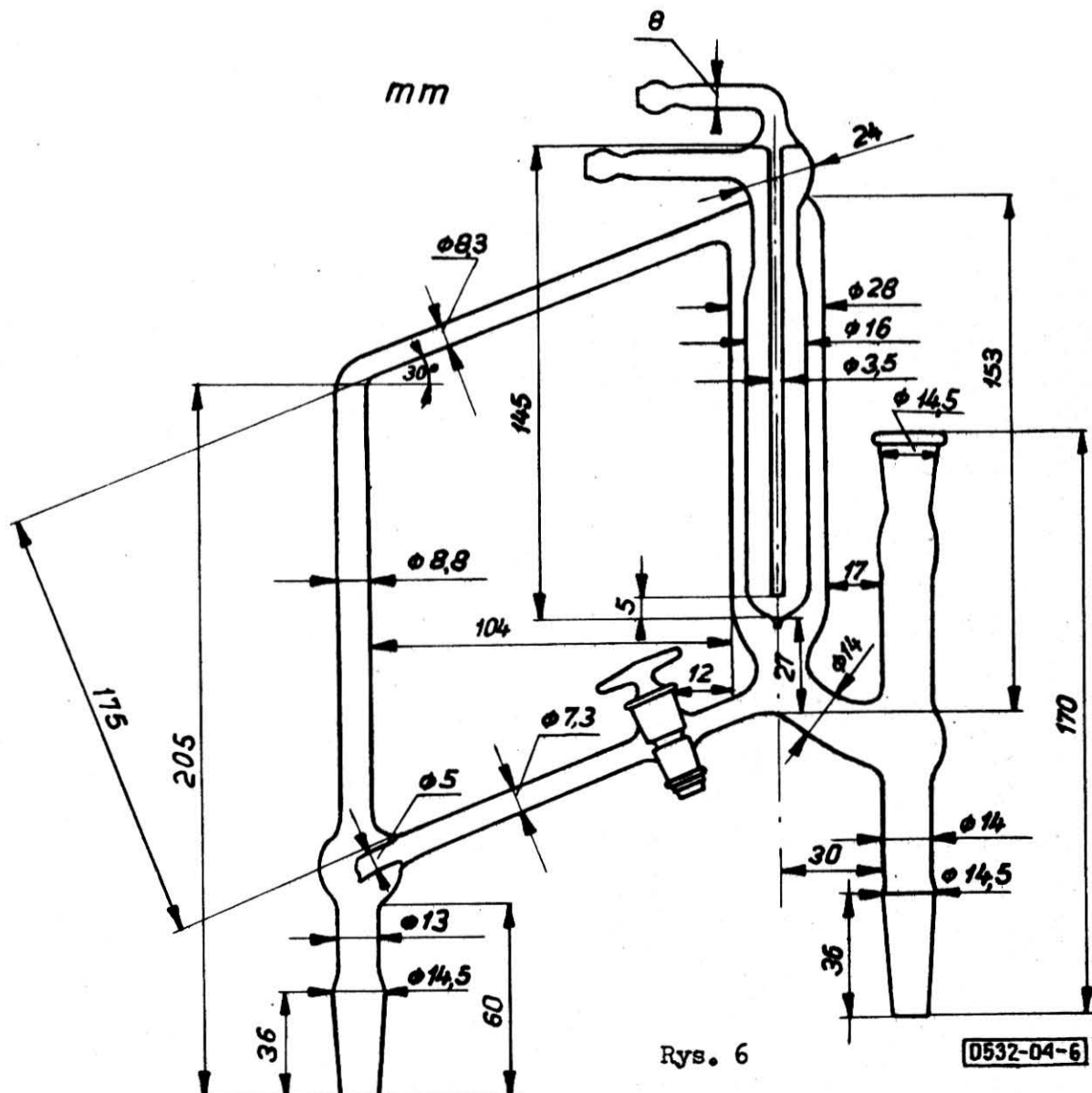
Rys. 4

- termometru o zakresie temperatur $20 \div 250^{\circ}\text{C}$,
- chłodnicy (rys. 5),



Rys. 5

- głowicy (rys. 6),



Rys. 6

- 10 odbieralników frakcji (próbówki o wymiarach długości około 150 mm, średnicy wewnętrznej 15 mm),
- płytki grzejnej mocy około 800 W,
- transformatora o dopuszczalnym obciążeniu około 2 kW,
- pompy próżniowej dającej podciśnienie 10 Tr,
- skróconego manometru rtęciowego,
- tkaniny azbestowej,
- wagi technicznej o dokładności ważenia 0,01 g,
- dwóch ściskaczy,
- kolby ssawkowej o pojemności 250 cm³.

2.3. Odczynniki i materiały

- a) Wodór techniczny wg PN-61/C-84908.
- b) Argon o czystości 99,9%.
- c) Chloroform czysty.
- d) Celit o wielkości ziarna 0,18 ÷ 0,25 mm; dopuszcza się stosowanie innych nośników np. resorb, chromosorb, o wielkości ziarna 0,18 ÷ 0,25 mm.
- e) Bursztynian glikolu dwuetylenowego do chromatografii gazowej Lac-3-R-728.
- f) β - Oksydwupropionitryl do chromatografii gazowej.
- g) Wzorce alkenów-1 oraz n-parafin od C₅ do C₁₉ oraz benzenu i toluenu o czystości nie mniejszej niż 98,5%.
- h) Sorbent kapilarny typ 4A lub żel krzemionkowy średnioporowaty.
- i) Aceton cz.
- j) Metanol cz.
- k) Siarczan sodowy bezwodny.

2.4. Przygotowanie do oznaczania

2.4.1. Przygotowanie kolumny chromatografii z detekcją przewodnościową

2.4.1.1. Sporządzenie wypełnienia kolumny chromatograficznej. Około 50 g celitu lub odpowiednią ilość innego nośnika wg 2.3 d) suszyć w parownicy porcelanowej w suszarce elektrycznej w temperaturze 180 ÷ 200°C w ciągu 2 godz, a następnie gorący przenieść wraz z parownicą do eksykatora z żelalem krzemionkowym i ochłodzić do temperatury 20 ± 2°C. Do kulistej kolby szklanej pojemności 500 cm³ odważyć 12,5 ± 0,1 g bursztynianu glikolu dwuetylenowego. Dodać do kolby 150 cm³ chloroformu i wymieszać w celu uzyskania jednorodnego roztworu, po czym dodać 50 ± 0,1 g wysuszonego celitu i całość ponownie mieszać przez około 5 min. Następnie postępować wg BN-65/0532-02 p. 2.4.1.1.

2.4.1.2. Oczyszczanie i napełnianie kolumny chromatograficznej. Rurkę wg 2.2 g) o długości 4,30 ÷ 4,50 m zgiąć delikatnie w połowie długości w kształt litery U o promieniu krzywizny około 50 mm i przeemyć kolejno zwykłą wodą, wodą mydlaną, wodą destylowaną, benzenem i acetonem lub alkoholem metylowym. Następnie rurkę suszyć przez przepuszczanie ogrzanego powietrza. Tak oczyszczoną kolumnę napełnić przez obydwa końce wypełnieniem otrzymanym wg 2.4.1.1, wsypując je małymi porcjami przez lejek.

Po wsypaniu każdej porcji do kolumny ubić wypełnienie wibratorem elektrycznym przesuwając go wzdłuż kolumny w górę i w dół. Kolumnę należy uważać za wypełnioną prawidłowo, jeżeli poziom wypełnienia nie obniży się więcej niż o 1 ÷ 2 mm w czasie 30 sek wstrząsania kolumny za pomocą wibratora. Dopuszcza się ubijanie wypełnienia innym skutecznym sposobem. Obydwa końce kolumny zamknąć dopasowanymi kołeczkami drewnianymi sięgającymi do powierzchni wypełnienia. Kolumnę zwinąć w spiralę o wymiarach takich, aby zmieściła się w termostacie aparatu. W tym celu należy owinać ją dookoła walca o odpowiednich wymiarach, a następnie zdjąć i uwolnić od kołeczek drewnianych.

Obydwa końce kolumny zamknąć zatyczkami z waty szklanej lub azbestu do tygla Goocha oraz nałożyć na nie krążki z gęstej siatki ze stali nierdzewnej, ewentualnie miedzianej lub mosiężnej. Jeżeli kolumna nie jest natychmiast używana, założyć na jej obydwa końce gumowe kapturki, zabezpieczające przed dostępem powietrza. Jeżeli chromatograf, na którym ma być wykonane oznaczanie, ma oryginalne kolumny chromatograficzne w odcinkach, należy napełnić tyle odcinków, aby całkowita długość kolumny wynosiła 4,30 ÷ 4,50 m, po czym poszczególne odcinki połączyć ze sobą. Kolumny kondycjonować w termostacie chromatografu utrzymując je przez 72 godz w temperaturze 100°C przy natężeniu przepływu gazu nośnego 50 cm³/min.

2.4.2. Przygotowanie kolumny do chromatografu z detekcją β -jonizacyjną

2.4.2.1. Sporządzenie wypełnienia kolumny chromatograficznej

a) Z fazą β,β-oksydwupropionitrylu (15%). Do kulistej kolby szklanej pojemności 250 cm³ odważyć 5,3 ± 0,1 g β,β-oksydwupropionitrylu. Dodać do kolby 150 cm³ chloroformu i wymieszać całość do uzyskania jednorodnego roztworu, po czym dodać 30 ± 0,1 g celitu, przygotowanego jak w 2.4.1.1. Całość mieszać przez 5 min. W dalszym ciągu postępować jak w 2.4.1.1.

b) Z fazą bursztynianu glikolu dwuetylenowego - Lac-3-R-728 (20%). Do kolby kulistej pojemności 250 cm³ odważyć 3,8 ± 0,1 g bursztynianu dwuetylenowego. Dodać do kolby około 80 cm³ chloroformu i wymieszać w celu uzyskania jednorodnego roztworu, po czym dodać 15 ± 0,1 g celitu przygotowanego jak w 2.4.1.1. W dalszym ciągu postępować jak w 2.4.1.1.

2.4.2.2. Oczyszczanie i napełnienie kolumny chromatograficznej. Postępować jak w 2.4.1.2, używając w przypadku stosowania fazy β,β-oksydwupropionitrylu rurki o długości 2,40 m, a w przypadku fazy bursztynianu glikolu dwuetylenowego - rurki o długości 1,20 m.

Kondycjonowanie kolumny wypełnionej β,β-oksydwupropionitrylu osadzonym na celicie prowadzić w temperaturze 60°C przez 72 godz przy natężeniu przepływu gazu nośnego 30 cm³/min. Kondycjonowanie

kolumny wypełnionej bursztynianem glikolu dwuetylenowego na celicie prowadzi w temperaturze 100°C przez 72 godz przy natężeniu przepływu gazu nośnego $50\text{ cm}^3/\text{min}$.

2.4.3. Przygotowanie badanego produktu

2.4.3.1. Osuszanie badanego produktu. Około 100 cm^3 badanego produktu pobranego wg PN-66/C-04000 odwodnić przez wytrząsanie przez 10 min z świeżo wyprażonym i rozdrobnionym bezwodnym siarczanem sodowym. Po odstaniu należy próbkę przesączyć przez suchy pofałdowany średni sączek.

2.4.3.2. Rozfrakcjonowanie badanego produktu. Osuszony produkt należy rozfrakcjonować w celu uzyskania następujących zakresów temperatur wrze-

nia odbioru frakcji przy $p = 0,760\text{ Tr}$:

do 100	$\pm 1^{\circ}\text{C}$
100 ÷ 140	$\pm 2^{\circ}\text{C}$
140 ÷ 180	$\pm 2^{\circ}\text{C}$
180 ÷ 230	$\pm 3^{\circ}\text{C}$
230 ÷ 270	$\pm 3^{\circ}\text{C}$
270 ÷ 300	$\pm 4^{\circ}\text{C}$

Rozfrakcjonowanie badanego produktu należy prowadzić w następujący sposób.

Kolbę destylacyjną zawierającą kilka szklanych koralików odważyć z dokładnością do $0,01\text{ g}$, po czym wlać 50 cm^3 osuszonego wg 2.4.3.1 badanego produktu.

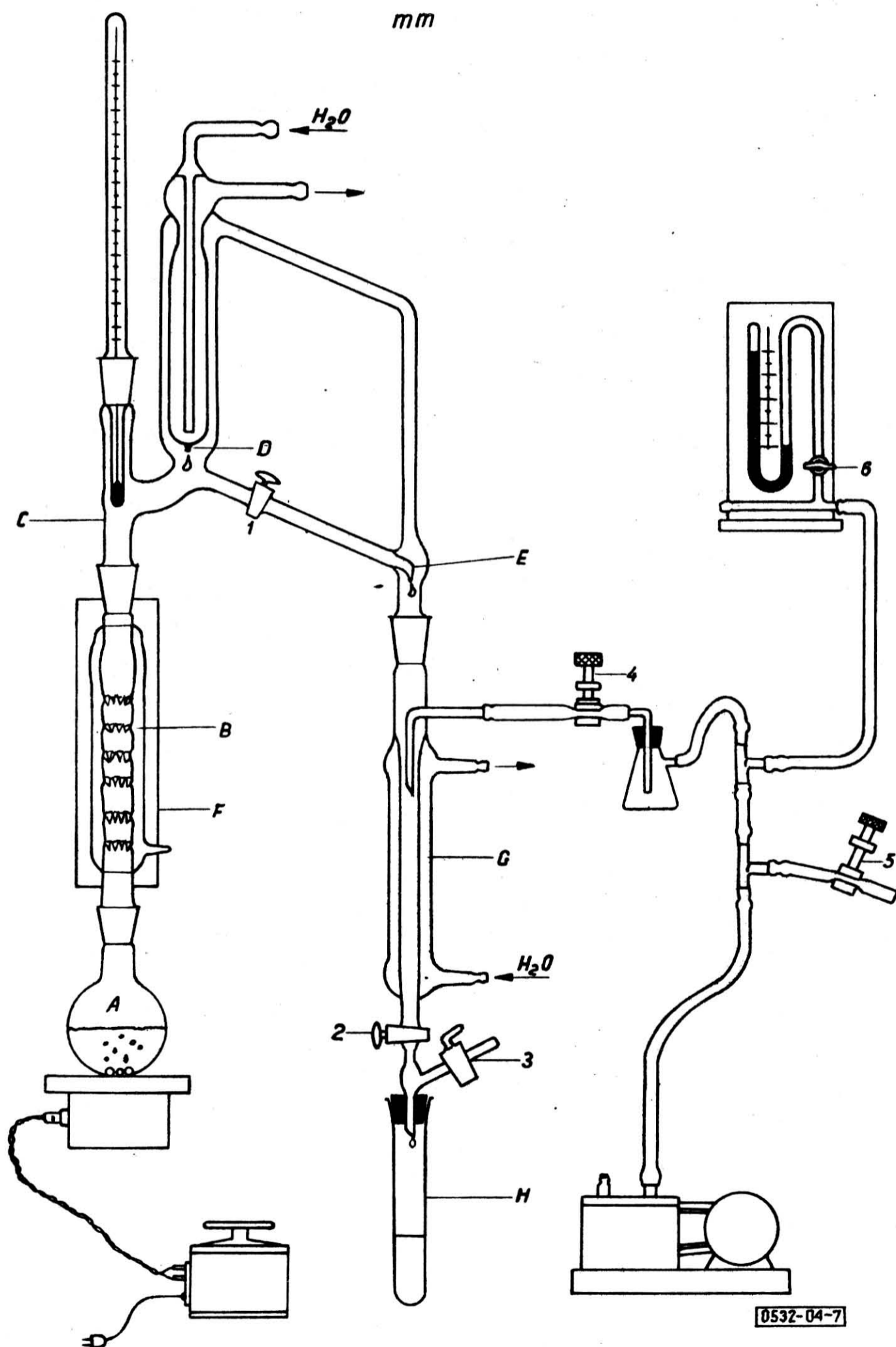
Kolbę ze wsadem zważyć z dokładnością do $0,01\text{ g}$. Z różnicy obliczyć masę próbki m . Następnie złożyć

zestaw destylacyjny wg rys. 7 nakładając na kolbę A kolumnę destylacyjną B z nałożoną osłoną szklaną F, głowicę C i chłodnicę G. Dolną rurkę chłodnicy połączyć gumowym korkiem z odważonym odbieralnikiem H. Krany 1 i 2 zamknąć, a kran 3 otworzyć.

Na kolbę destylacyjną nałożyć tkaninę azbestową i włączyć płytke grzejną nastawiając transformator początkowo na 150 V . Zwiększając napięcie doprowadzić ciecz do wrzenia. Z chwilą gdy szybkość spadających kropli w chłodzonej części D głowicy wyniesie 3 krople na sekundę odczytać temperaturę i otworzyć kran 1. Przy tym krany 2 i 6 zamknąć, a kran 3 oraz ściskacze 4 i 5 otworzyć. Ogrzewanie należy tak prowadzić, aby przy otwartym kranie 1 maksymalna szybkość odbioru destylatu w miejscu E wynosiła 1 kroplę na sekundę. Z chwilą osiągnięcia temperatury 100°C otworzyć kran 2 i spuścić frakcję do odbieralnika.

Następnie zamknąć kran 2 i zmienić odbieralnik. W ten sposób postępować dalej odbierając przy odpowiednio zwiększonym ogrzewaniu frakcje: $100 \div 140^{\circ}\text{C}$ i $140 \div 180^{\circ}\text{C}$.

Po odebraniu frakcji $140 \div 180^{\circ}\text{C}$ zamknąć kran 1 i 2, przerwać ogrzewanie na 25 min. Do dolnej rurki chłodnicy dołączyć odważony uprzednio odbieralnik dla następnej frakcji dopasowując go szczelnie za pomocą gumowego korka. Następnie przy zamkniętych kranach 1 i 3, a otwartych kranach 2 i 6 i ściskaczach 4 i 5 uruchomić pompę próżniową.



Rys. 7

Następnie dociskając ściskacz 5 nastawić podciśnienie 85 Tr. Po osiągnięciu tego podciśnienia włączyć ogrzewanie i doprowadzić ciecz do wrzenia. Po uzyskaniu w punkcie D refluxu 3 krople na sekundę otworzyć bardzo ostrożnie kran 1. Po otwarciu kranu 1 należy ponownie uregulować ściskaczem 5 podciśnienie tak, aby wynosiło ono 85 Tr. Ogrzewanie kolby destylacyjnej ustalić tak, aby w punkcie E odbierać nie więcej niż 1 kroplę na sekundę. Następnie należy odczytać temperaturę i odbierać frakcję do 145°C, co wg nomogramu podanego w BN-64/0531-03 odpowiada 230°C przy 760 Tr. W celu zmiany odbieralnika zamknąć kran 2, otworzyć kran 3 i zmienić odbieralnik, po czym zamykać kran 3 i otwierać kran 2 w celu odbioru przy odpowiednio zwiększonym ogrzewaniu frakcji 145 ÷ 162°C, co odpowiada 230 ÷ 250°C przy ciśnieniu 760 Tr. Następną frakcję 162 ÷ 180,5°C (250 ÷ 270°C przy 760 Tr) odbierać w podobny sposób. Po odebraniu tej frakcji i zmianie odbieralnika zwiększyć podciśnienie do 35 Tr przez regulację ściskaczem 5.

Zwiększając ogrzewanie odbierać frakcję 156 ÷ 180°C, co odpowiada 250 ÷ 300°C przy 760 Tr.

Po odebraniu tej frakcji przerwać ogrzewanie, otworzyć kran 2 i powoli wyrównać ciśnienie do ciśnienia atmosferycznego przy pomocy ściskacza 5. Kolbę z pozostałością zważyć z dokładnością do 0,1 g i przez odjęcie od niej masy kolby z koralikami obliczyć masę pozostałości m_1 . Z tą samą dokładnością należy zważyć odbieralniki z poszczególnymi frakcjami.

Masy poszczególnych frakcji $R_I, R_{II} \dots R_k$ obliczyć w gramach z różnicy mas odbieralników z poszczególnymi frakcjami oraz mas pustych odbieralników.

Straty (S) obliczyć w gramach wg wzoru

$$S = m - \sum_{i=1}^{i=k} R_i - m_1 \quad (1)$$

w którym:

m - masa pobranej próbki badanego produktu, g,

$\sum_{i=1}^{i=k} R_i$ - suma mas poszczególnych frakcji, g,

m_1 - masa pozostałości, g.

Zawartość poszczególnych frakcji w badanym produkcie krakingu $M_I \dots M_k$ obliczyć w procentach wagowych wg wzoru

$$\begin{aligned} M_I &= \frac{R_I \cdot 100}{m} \\ M_{II} &= \frac{R_{II} \cdot 100}{m} \\ &\dots \\ M_k &= \frac{R_k \cdot 100}{m} \end{aligned} \quad (2)$$

w którym $R_I, R_{II} \dots R_k$ - masy poszczególnych frakcji jak we wzorze (1), g.

Strzykawkę lub mikropipetę do dozowania próbek badanego produktu przed użyciem przemyć czystym acetonem lub czystym metanolem, a następnie wysuszyć w strumieniu czystego powietrza.

2.5. Wykonanie oznaczania metodą kalibracyjną

2.5.1. Przygotowanie aparatu do oznaczania. Podłączyć do aparatu chromatograficznego butlę z gazem nośnym poprzez zawór redukcyjny (umieszczony na butli), zawór iglicowy i rurkę adsorpcyjną wypełnioną sorbentem kapilarnym typ 4A. Sorbent kapilarny typ 4A uprzednio prażyć w temperaturze 500°C w piecu muflowym przez 4 godz, a następnie przenieść do eksykatora w celu ochłodzenia go do temperatury 40°C. Ochłodzony sorbent kapilarny typ 4A umieścić w rurce adsorpcyjnej (rys. 1). Oba końce rurki zamknąć watą szklaną lub azbestem używanym do tygli Goocha. W przypadku braku sorbenta dopuszcza się stosowanie żelu krzemionkowego, który przed użyciem należy suszyć w suszarce elektrycznej w temperaturze 160°C przez 4 godz. Zawartość rurki adsorpcyjnej zmienić po zużyciu jednej butli gazu nośnego (6 m³ gazu w warunkach normalnych). Gazem nośnym w przypadku detektora przewodnościowego jest wodór wg 2.3 a), a w przypadku detektora β -jonizacyjnego - argon wg 2.3 b). Uregulować natężenie przepływu gazu nośnego na 20 cm³/min oraz ustalić temperaturę termostatu na żadaną wysokość w zależności od granic wrzenia odbieranych frakcji wg tabl. 1. Włączyć wzmacniacz i rejestrator. Po ustaleniu temperatury w termos-tacie ustalić natężenie przepływu gazu nośnego i prędkość przesuwu taśmy rejestracyjnej wg tabl. 1. Rejestrator ustawić w położeniu zerowym. Sprawdzić stałość linii zerowej aparatu. Chromatograf może być zastosowany wówczas, jeżeli linia zerowa jest utrzymywana w czasie potrzebnym na wykonywanie oznaczania z dokładnością 0,5 ÷ 1,0% pełnej szerokości skali.

Uruchomić chromatograf według instrukcji wytwórcy aparatu.

2.5.2. Wykonanie pomiarów kalibracyjnych. Przygotować wzorcowe mieszaniny kalibracyjne zbliżone składem jakościowym i ilościowym do składu poszczególnych frakcji badanych produktów. Przystąpić do analizy mieszanin wzorcowych dobierając warunki oznaczania wg tabl. 1.

W przypadku stosowania chromatografu z detekcją β -jonizacyjną przy oznaczaniu składu frakcji wrzającej do temperatury 100°C początkowy przepływ 20 cm³/min zmienić po 35 min od chwili rozpoczęcia analizy na 120 cm³/min i przy tym natężeniu przepływu oznaczać benzen.

Zmiana przepływu gazu nośnego w przypadku detektora β -jonizacyjnego ma bardzo niewielki wpływ na wielkość powierzchni pików. Przy małych powierzchniach (benzen występuje w produktach krakingu termicznego w ilościach 2 ÷ 3%) jest ona prawie niezauważalna. Czulość chromatografu i wielkość próbki powinny być tak dobrane, aby pik reprezentujący składnik o maksymalnym stężeniu miał wysokość około 85% skali rejestratora.

W przypadku uzyskania źle rozdzielonych pików powtórzyć oznaczanie obniżając temperaturę termostatu i zmieniając natężenie przepływu gazu nośnego lub przesuw taśmy rejestratora. Dla każdej przygotowanej kolumny ustalić optymalne warunki. Po ustaleniu optymalnych warunków pracy kolumny wykonać 3 chromatogramy dla każdej mieszanki wzorcowej. Zmierzyć czasy retencji, obliczyć względne czasy retencji, przyjmując jako standard (czas retencyjny standardu równy 1,0) węglowódor podany odpowiednio dla każdej mieszanki w tabl. 1.

Współczynnik kalibracji obliczyć w następujący sposób. Splanimetrować powierzchnię pików na 3 chromatogramach i obliczyć średnią arytmetyczną tych powierzchni, a następnie współczynnik kalibracji (K_x) dla każdego składnika osobno wg wzoru

$$K_x = \frac{d}{d_x} \quad (3)$$

w którym:

d - zawartość danego składnika w mieszaninie wzorcowej, % wag.,

d_x - zawartość danego składnika obliczona z chromatogramu w procentach wagowych wg wzoru

$$d_x = \frac{P_x}{\sum_{i=1}^{i=n} P_i} \cdot 100 \quad (4)$$

w którym:

P_x - powierzchnia danego składnika obliczona jako średnia arytmetyczna z trzech chromatogramów, mm^2 ,

$\sum_{i=1}^{i=n} P_i$ - suma średnich arytmetycznych powierzchni wszystkich składników wyznaczonych z trzech chromatogramów, mm^2 .

Dla składników niezidentyfikowanych współczynnik kalibracji K należy przyjąć jako równy 1,0, co jest dopuszczalne ze względu na niedużą ilość tych składników w badanych frakcjach.

2.5.3. Wykonanie oznaczania w poszczególnych frakcjach badanego produktu. Przygotować chromatograf do pracy wg 2.5.1, nastawiając go na warunki pracy ustalone w tabl. 1 i stosując uwagi dotyczące doboru warunków wg 2.5.2.

Po ustaleniu natężenia przepływu gazu wg tabl. 1 wprowadzić badaną frakcję do kolumny chromatograficznej. Po zarejestrowaniu chromatogramu zmierzyć powierzchnię pików poszczególnych składników.

Dla każdej frakcji sporządzić dwa chromatogramy, których wyniki odpowiadają podanym w 2.7.

Na rys. 8 ÷ 14 pokazano chromatogramy mieszanek, które zawierają indywidua mogące wchodzić w skład frakcji o podanych na chromatogramach granicach wrzenia, uzyskane przy pomocy chromatografu z detektorem przewodnościowym, a na rys. 15 ÷ 21 pokazano chromatogramy uzyskane przy pomocy chromatogramu z detektorem β -jonizacyjnym.

W tabl. 1 zestawiono względne czasy retencji poszczególnych składników oraz warunki pracy, przy których wykonano chromatogramy.

Zawartość poszczególnych składników $x_1^I, x_2^I \dots x_n^I$ we frakcji I obliczyć w procentach wagowych wg wzorów

$$x_1^I = \frac{P_1^I \cdot K_1}{\sum_{i=1}^{i=n} P_i^I K_i} \cdot 100 \quad (5)$$

$$x_2^I = \frac{P_2^I \cdot K_2}{\sum_{i=1}^{i=n} P_i^I K_i} \cdot 100$$

...

$$x_n^I = \frac{P_n^I \cdot K_n}{\sum_{i=1}^{i=n} P_i^I K_i} \cdot 100$$

w których:

$P_1^I, P_2^I \dots P_n^I$ - powierzchnie poszczególnych składników $x_1, x_2 \dots x_n$ obliczone z chromatogramu frakcji I, mm^2 ,

$K_1, K_2 \dots K_n$ - współczynniki kalibracji poszczególnych składników $x_1, x_2 \dots x_n$,

$\sum_{i=1}^{i=n} P_i^I K_i$ - suma iloczynów powierzchni wszystkich składników $x_1, x_2 \dots x_n$ wyznaczonych na chromatogramie frakcji I i ich współczynników kalibracji, mm^2 .

Tak samo obliczyć procentową zawartość $x_1, x_2 \dots x_n$ w pozostałych frakcjach II ... k.

Zawartość składnika X_1 w badanym produkcie w procentach wagowych obliczyć wg wzoru

$$X_1 = \frac{x_1^I \cdot R_I + x_1^{II} \cdot R_{II} + \dots + x_1^k \cdot R_k}{m} \quad (6)$$

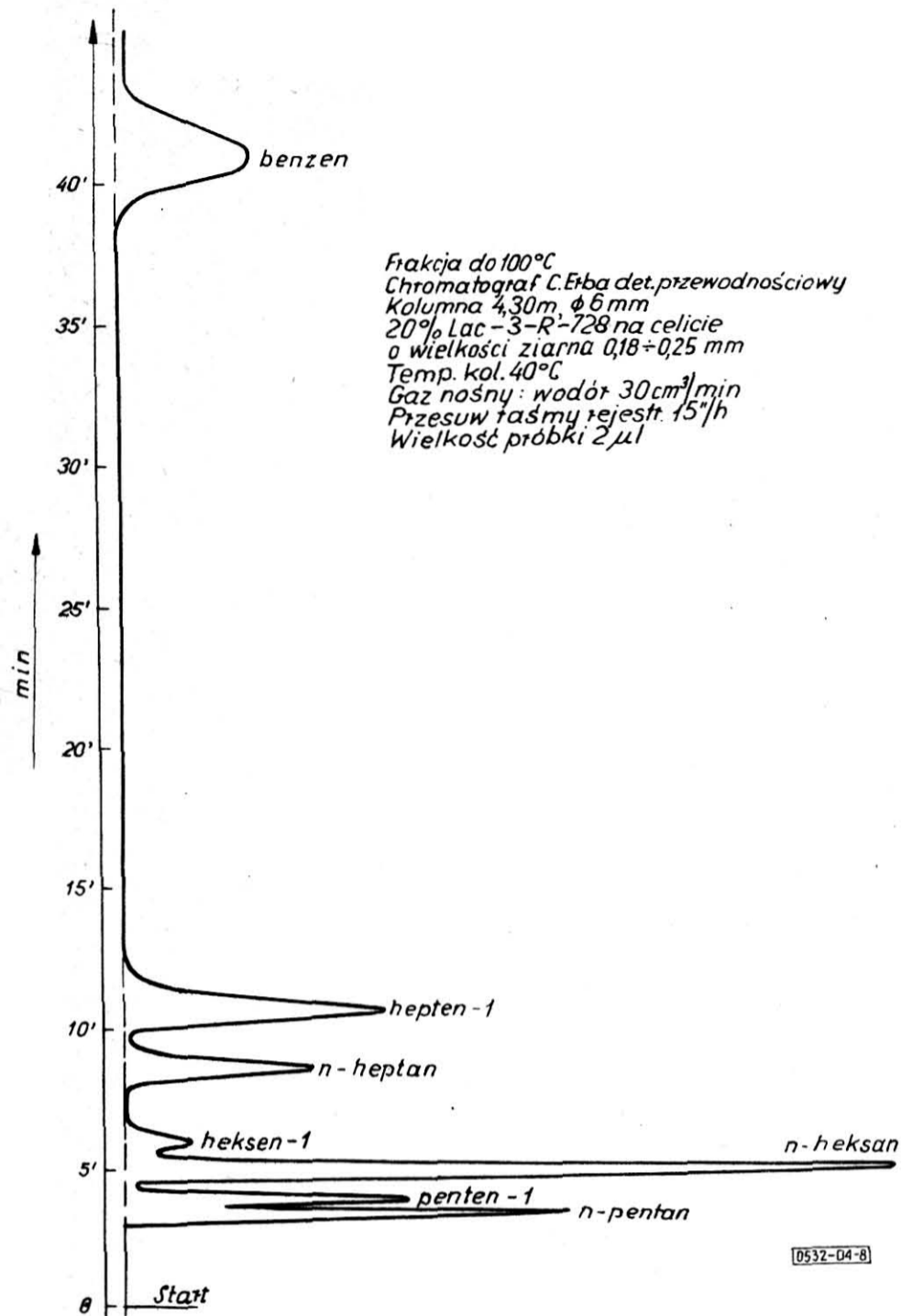
w którym:

$x_1^I, x_1^{II} \dots x_1^k$ - zawartość procentowa składnika x_1 w poszczególnych frakcjach I ... k, % wag,

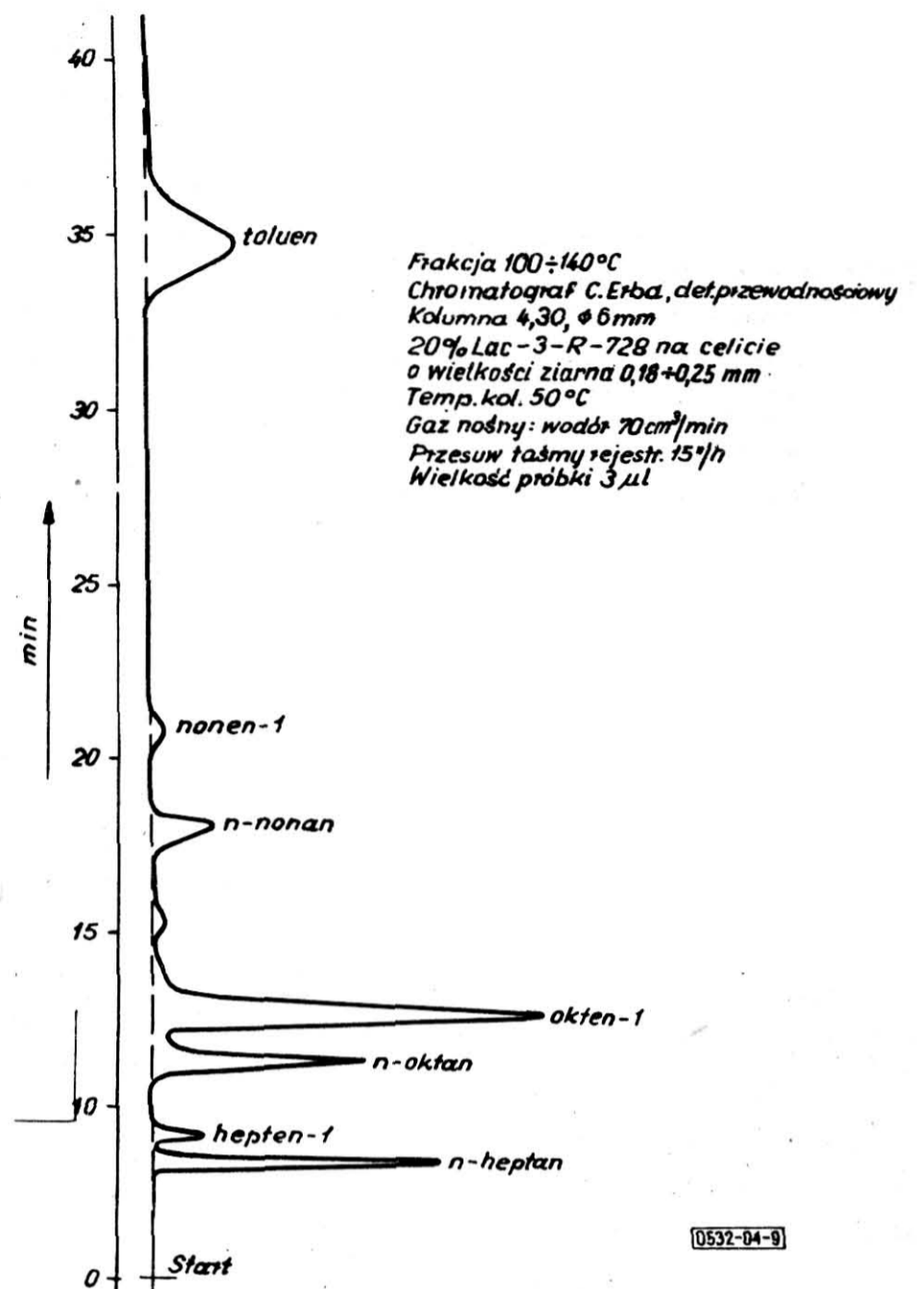
$R_I, R_{II} \dots R_k$ - jak we wzorze (2)

m - jak we wzorze (1) w badanym produkcie, % wag.

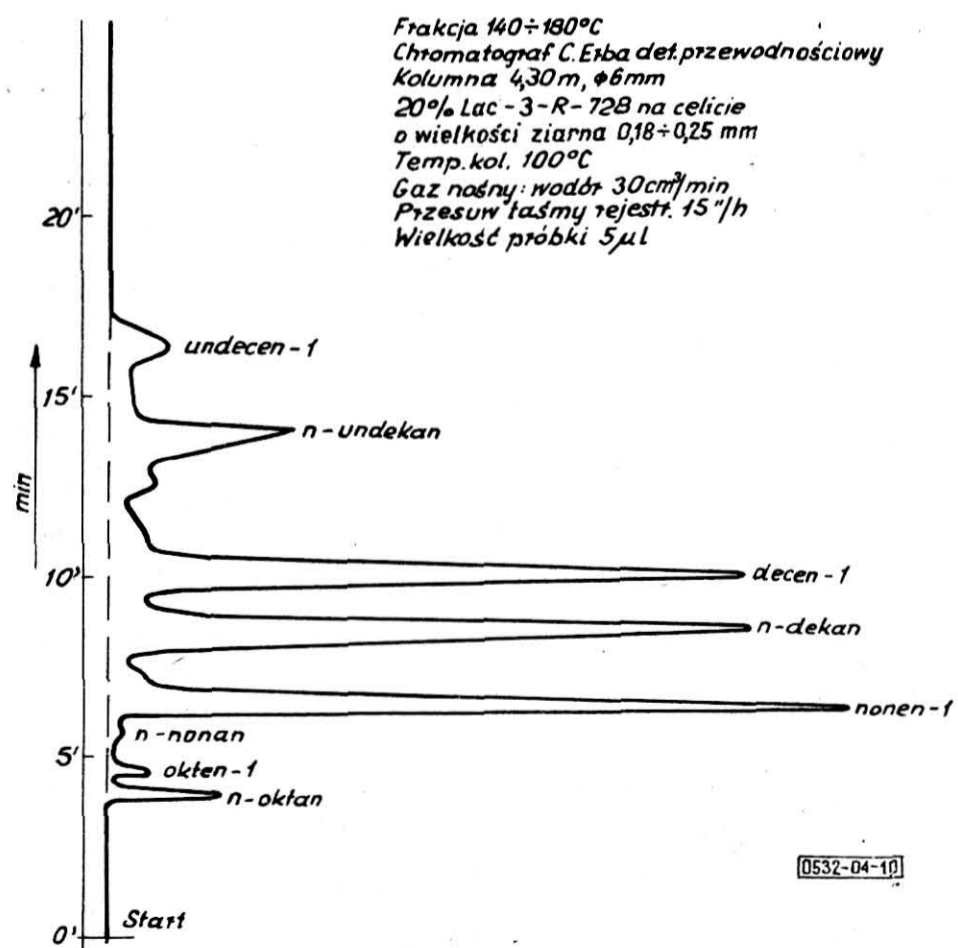
Analogicznie obliczyć w badanym produkcie w procentach wagowych sumaryczną zawartość składników $X_2 \dots X_n$, biorąc pod uwagę frakcje, w których one występują.



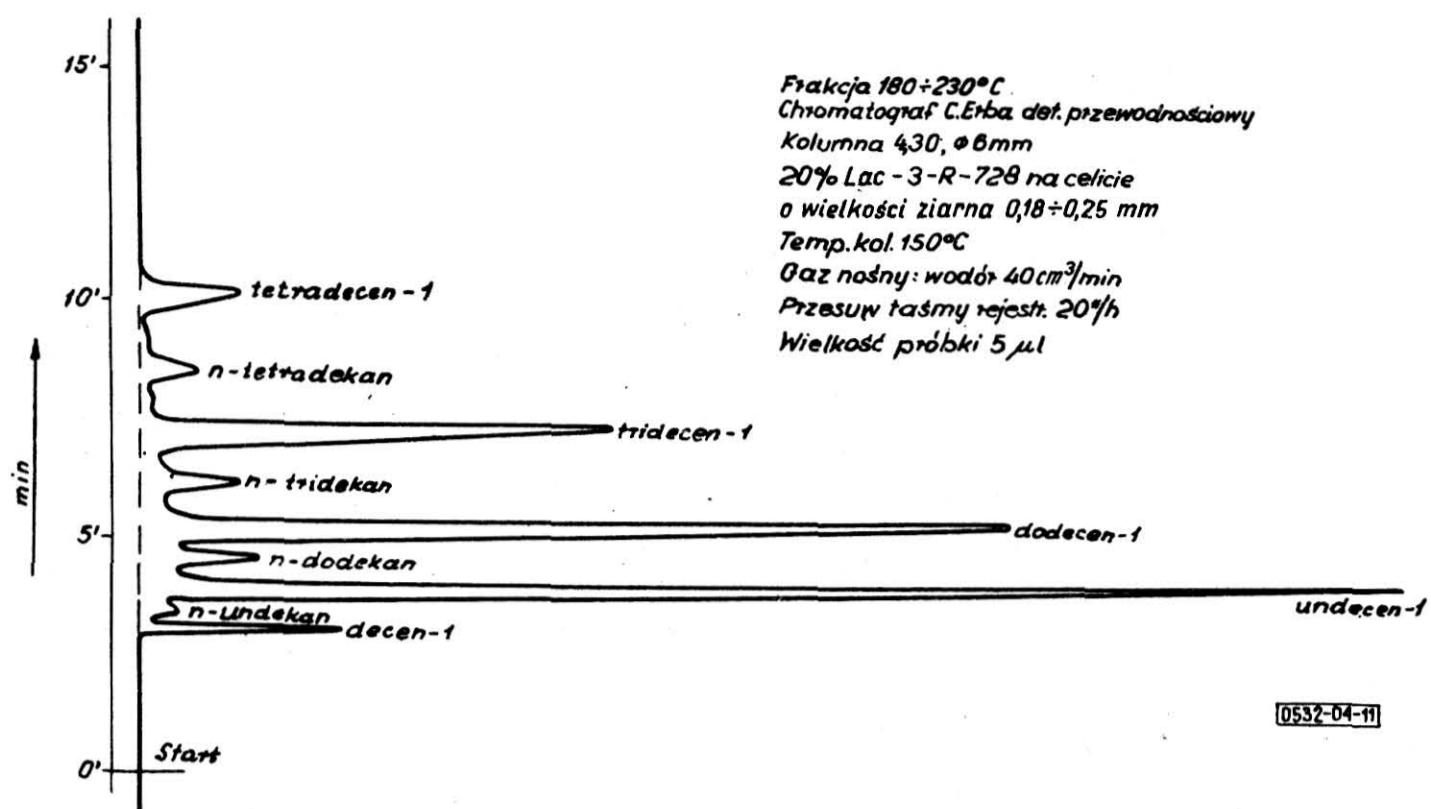
Rys. 8



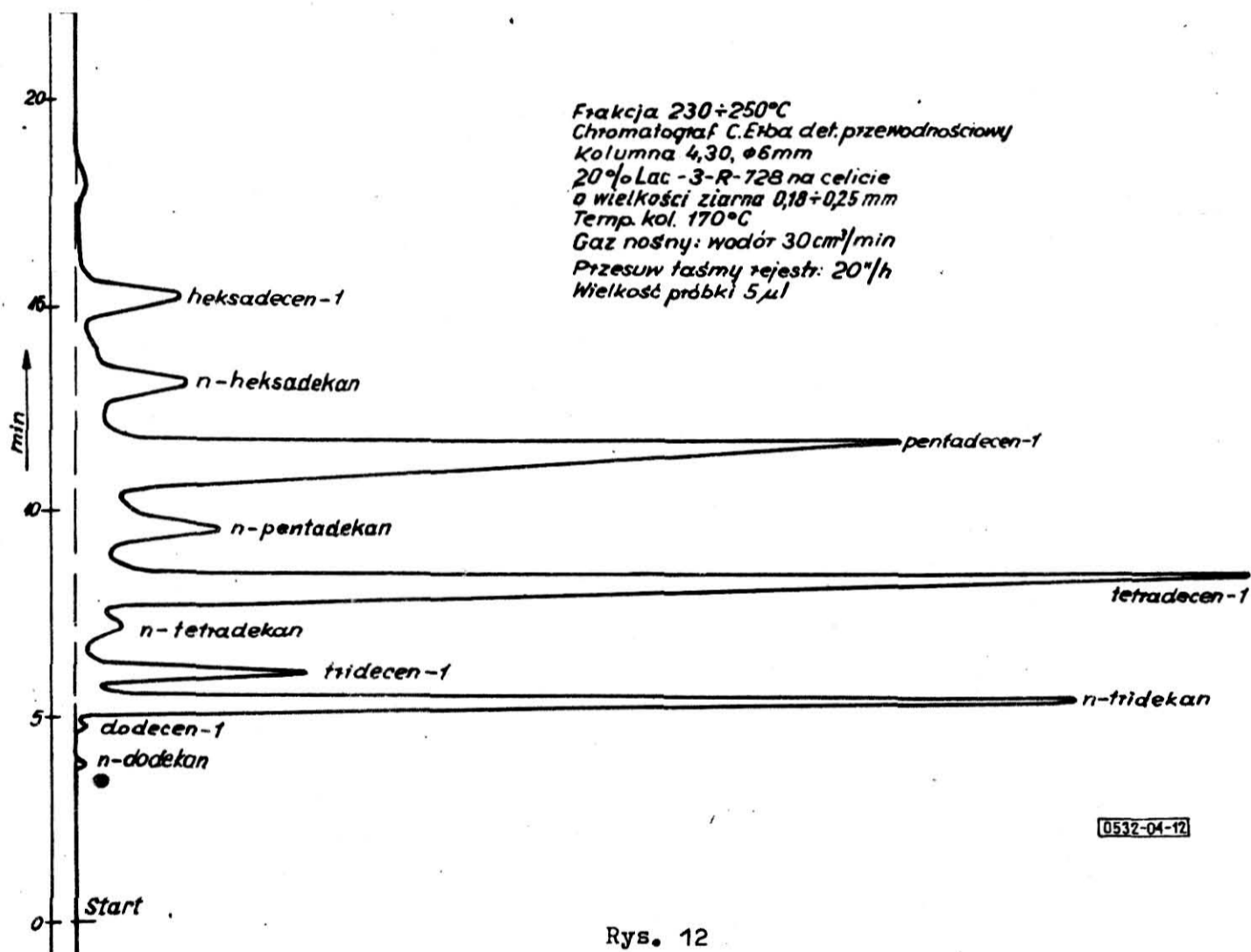
Rys. 9



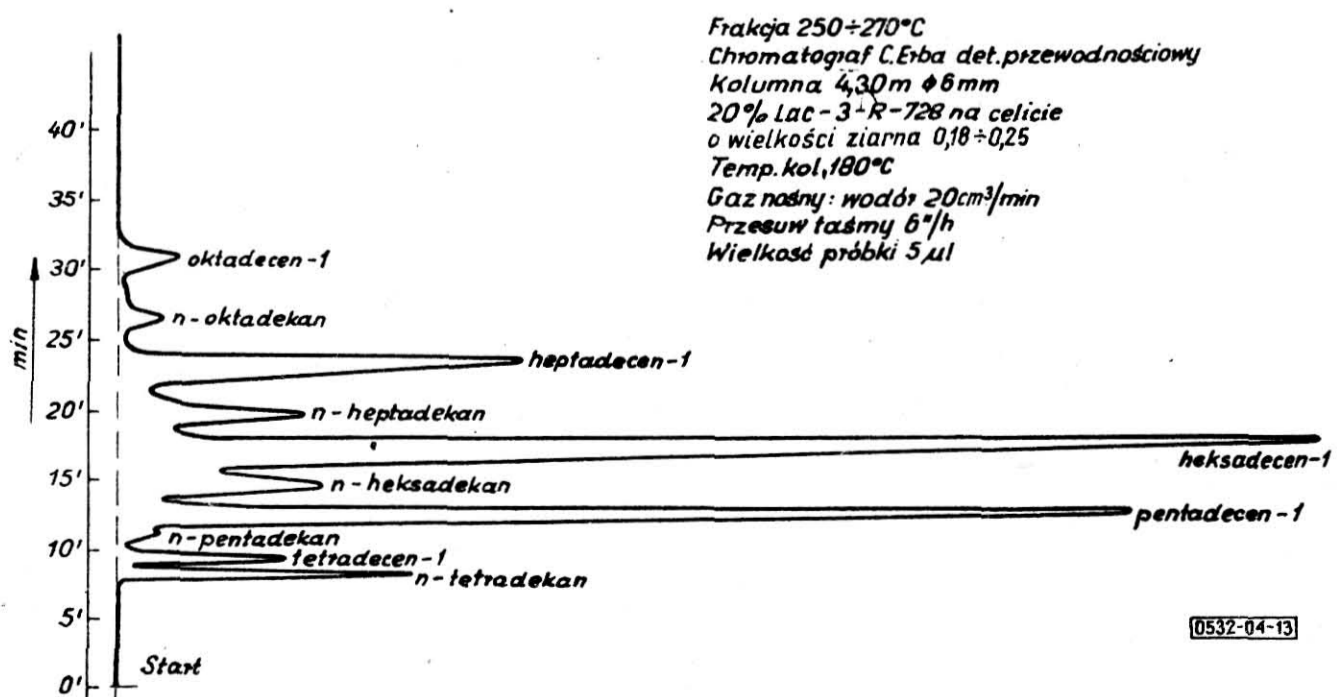
Rys. 10



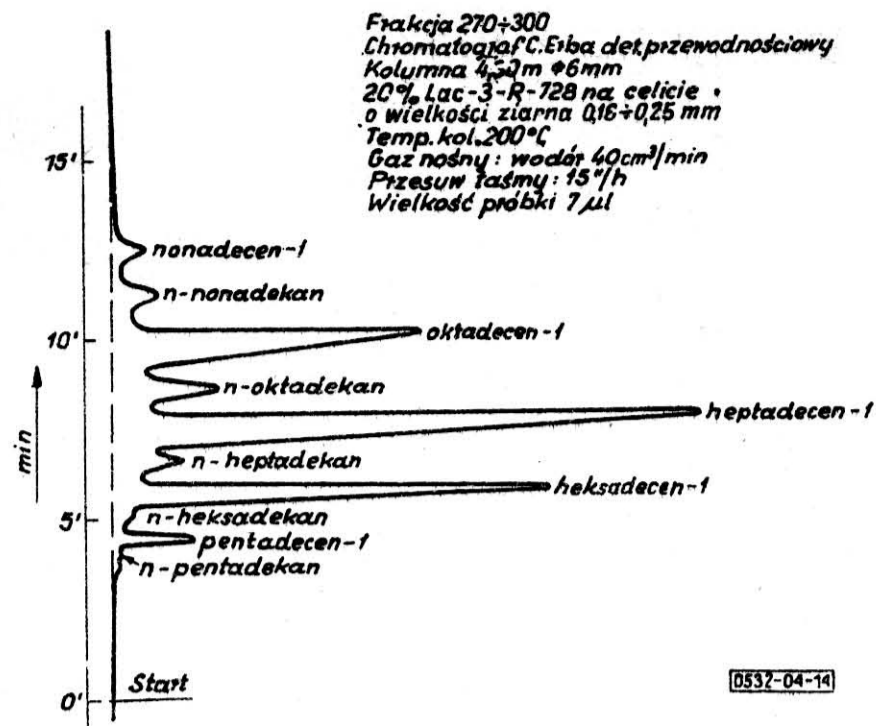
Rys. 11



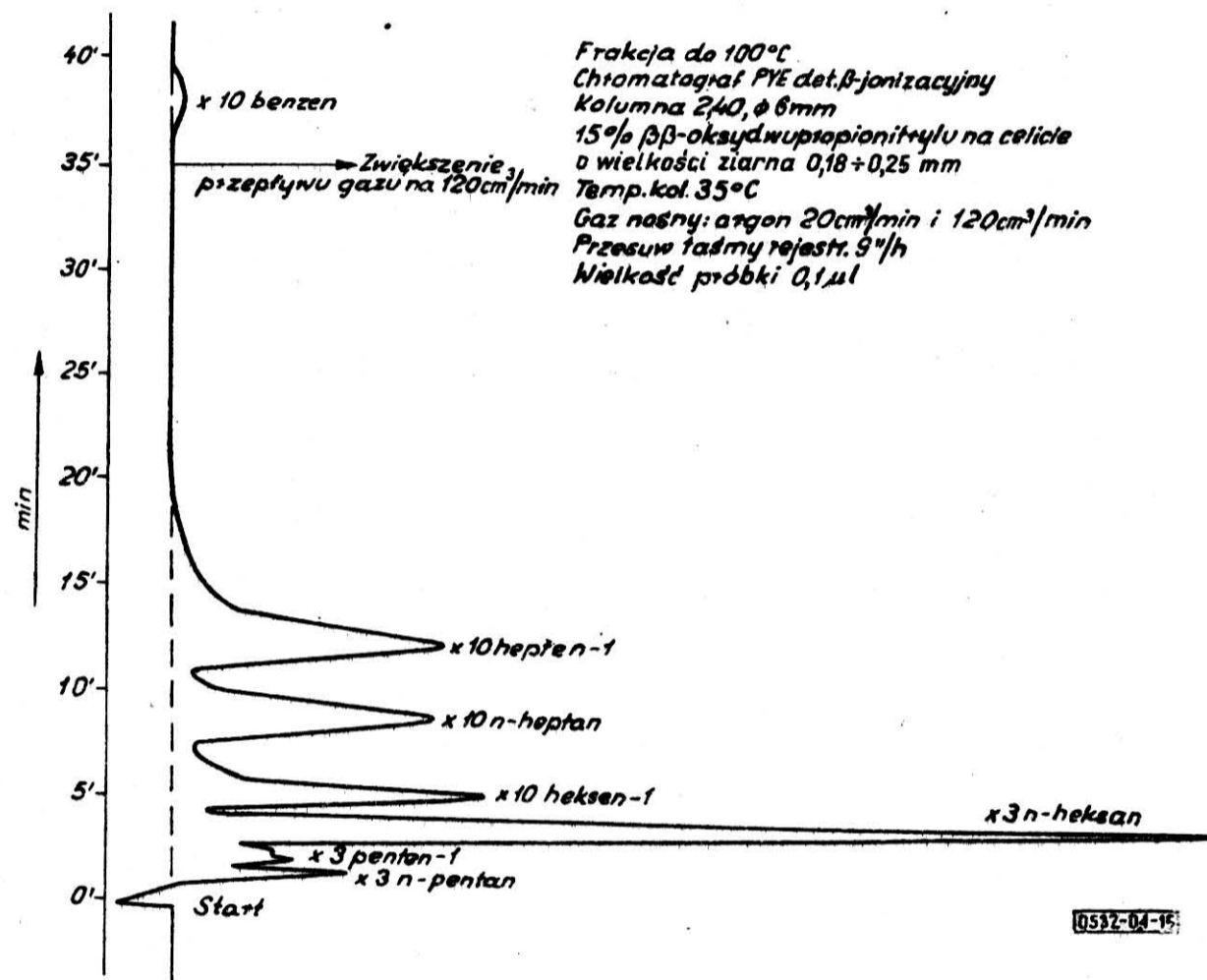
Rys. 12



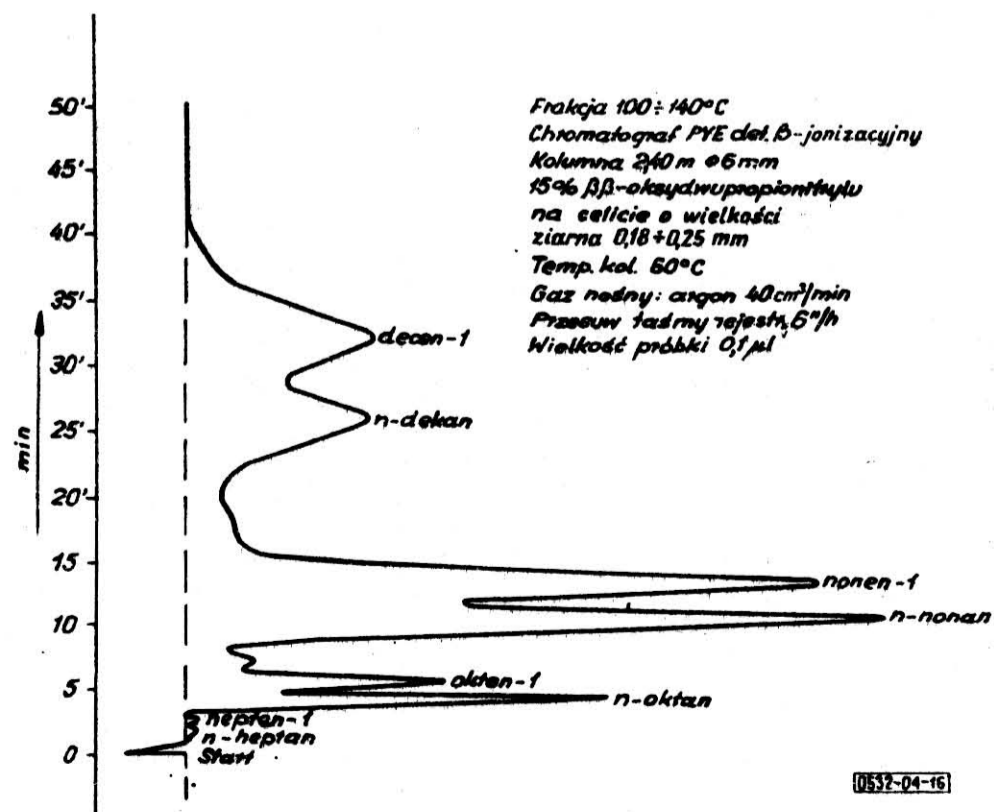
Rys. 13



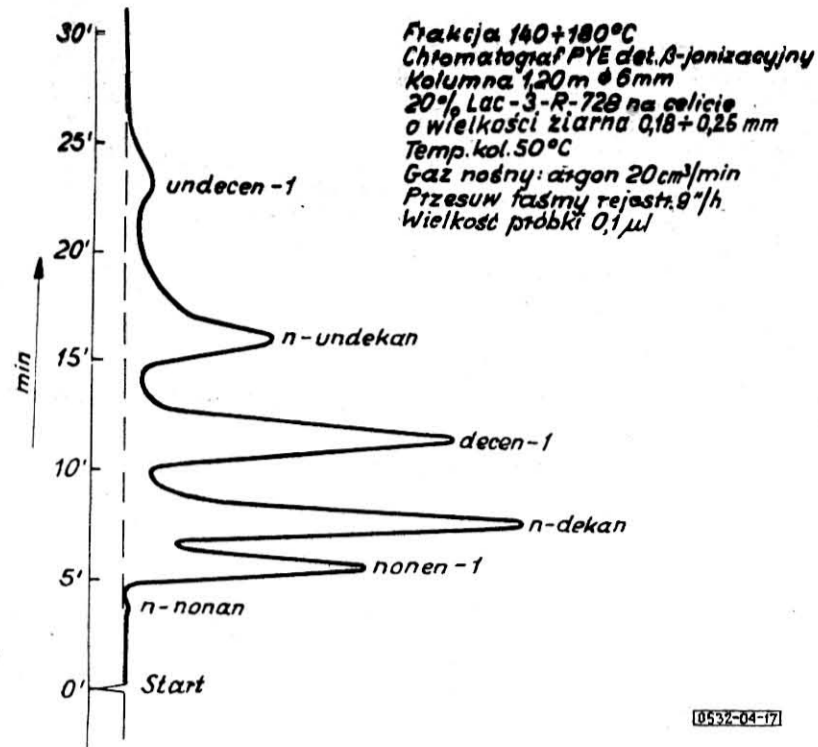
Rys. 14



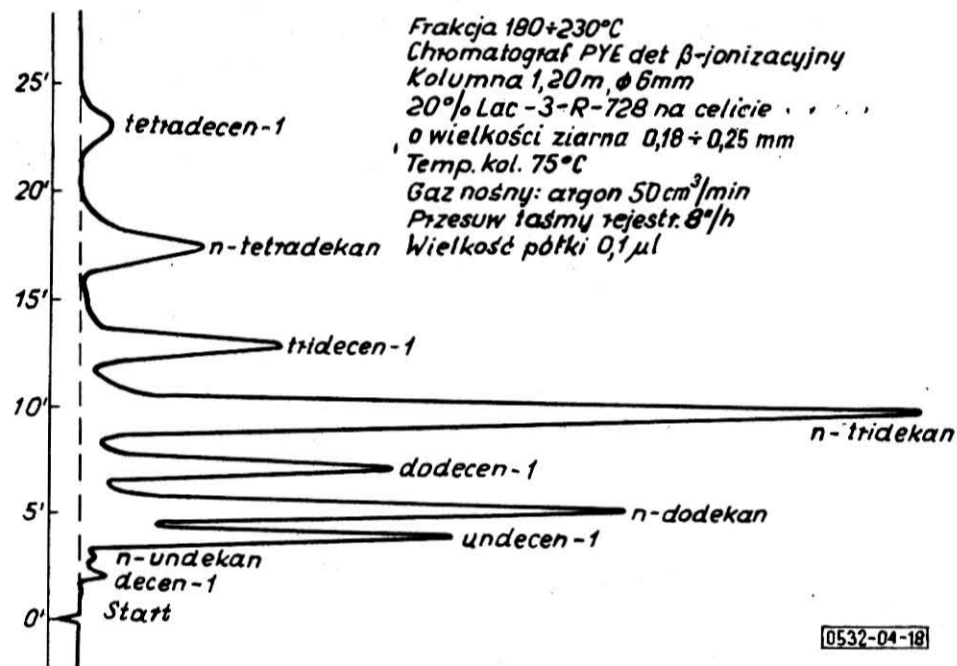
Rys. 15



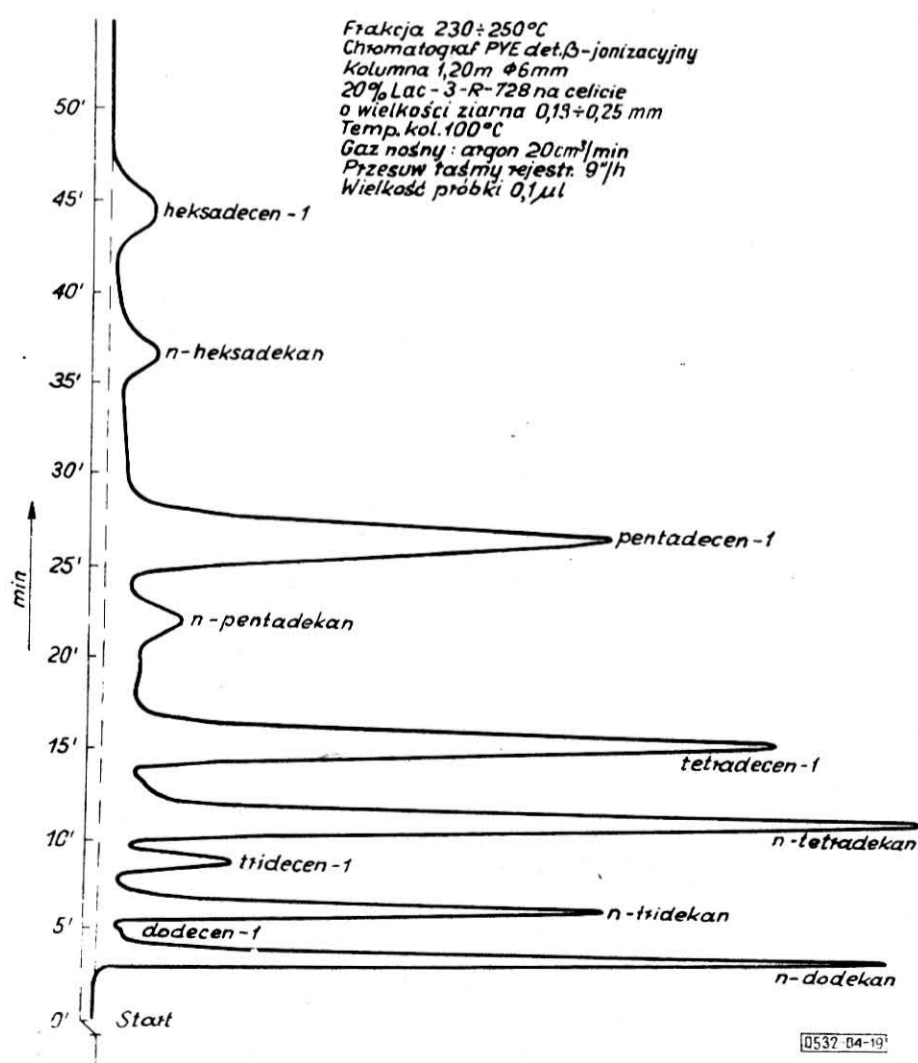
Rys. 16



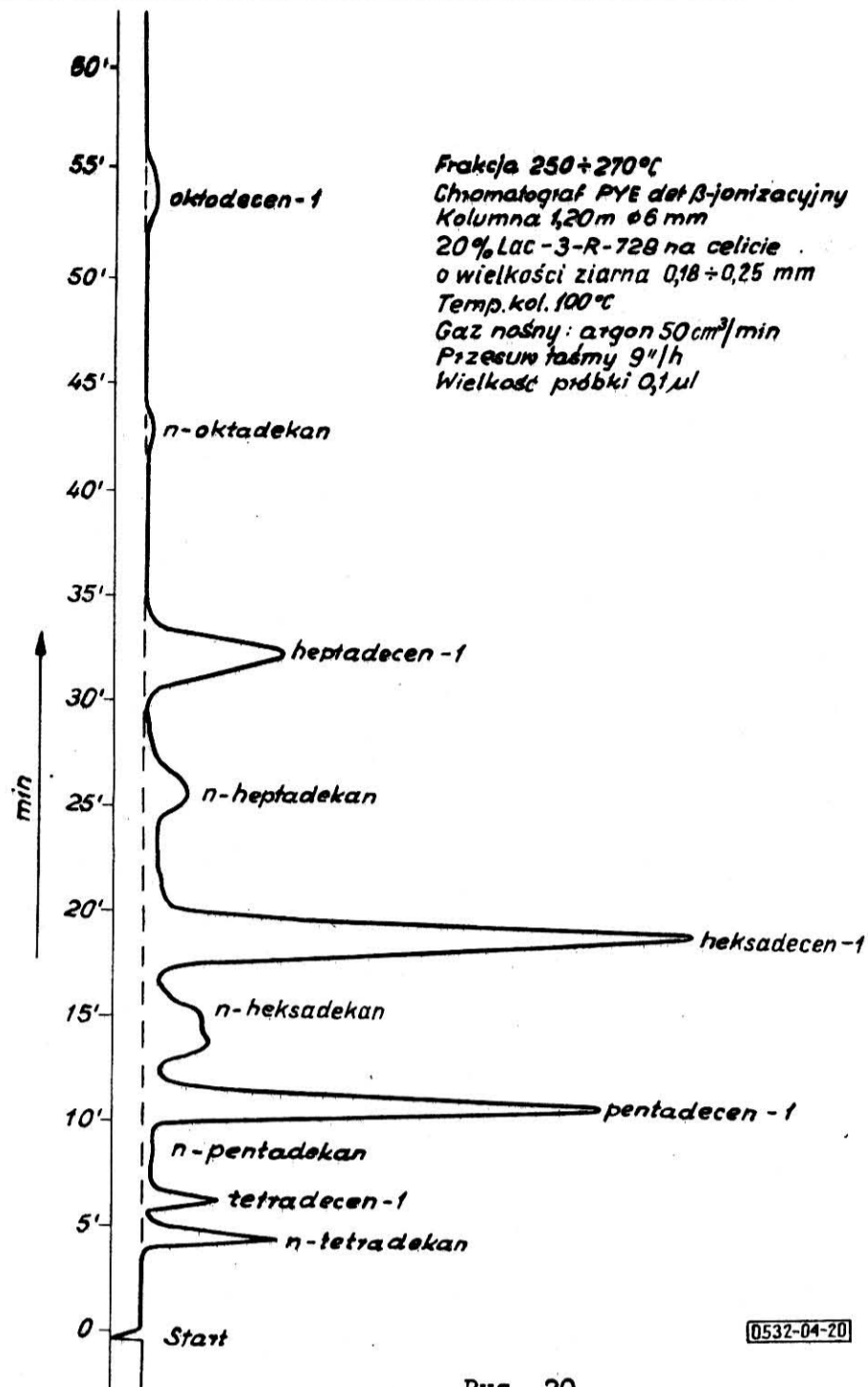
Rys. 17



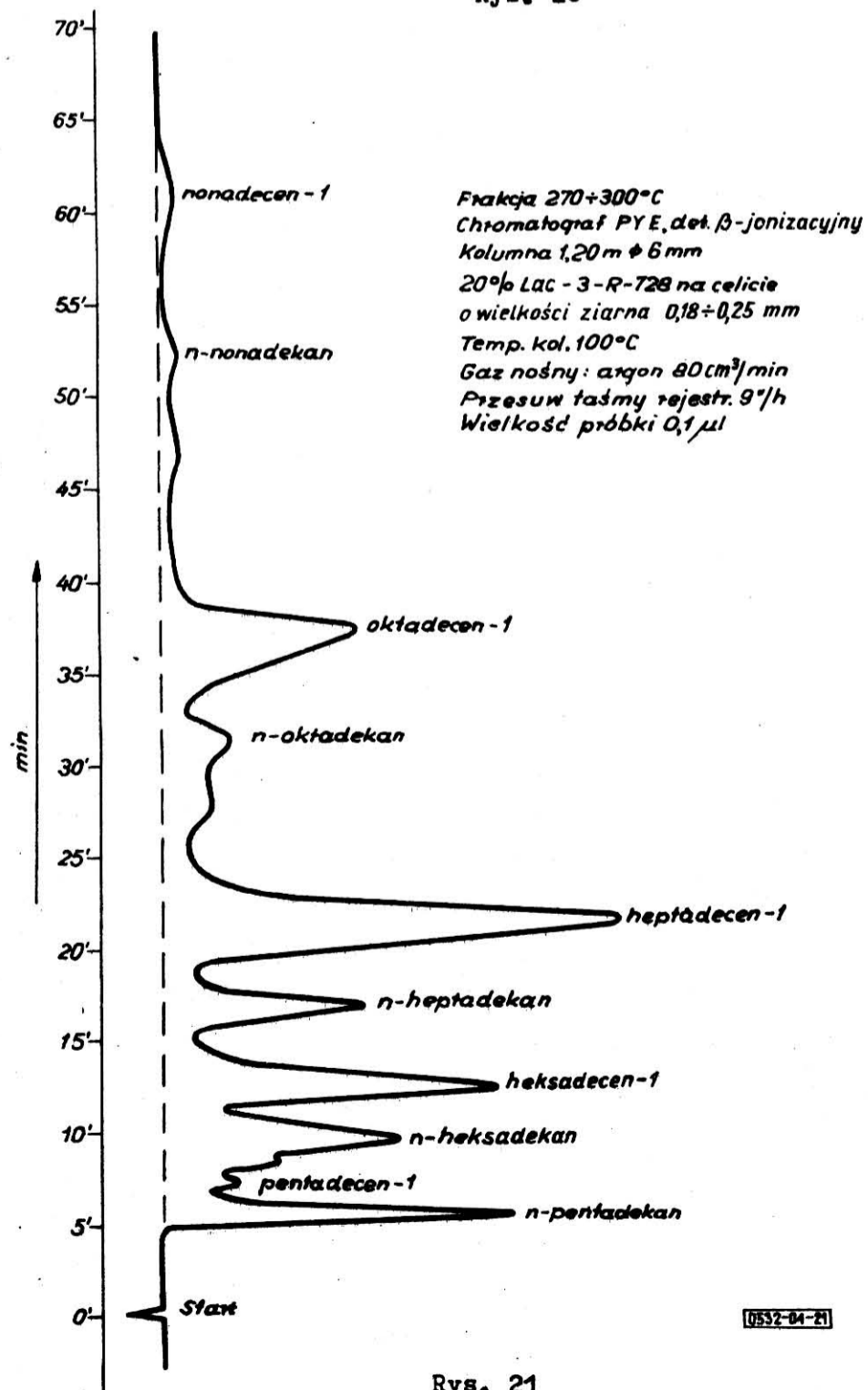
Rys. 18



Rys. 19



Rys. 20



Rys. 21

Tablica 1. Warunki analizy produktów z krakingu termicznego oraz względne czasy retencji składników w nich zawartych

Wypełnienie kolumny		Detektor przewodnościowy							Detektor β -jonizacyjny						
		Faza ciekła: 20% bursztynianu glikolu dwuetylenowego na celicie 0,18±0,25 mm							Faza ciekła 15% oksydwu-propionitrylu na celicie 0,18±0,25 mm		Faza ciekła 20% bursztynianu glikolu dwuetylenowego na celicie 0,18±0,25 mm				
Warunki badania	Długość kolumny, m	4,30							2,40		1,20				
	Średnica wewnętrzna kolumny, mm	6							6		6				
	Gaz nośny	wodór							argon		argon				
Warunki badania	Temperatura kolumny, °C	40	50	100	150	170	180	200	35	60	50	75	100	100	100
	Natężenie przepływu gazu nośnego, cm ³ /min	30	70	30	40	30	20	40	20	40	20	50	20	50	80
	Przesuw taśmy rejestrującej cale/godz mm/min	15 6,4	15 6,4	15 6,4	20 8,5	20 8,5	6 2,5	15 6,4	9 3,3	6 2,5	9 3,8	9 3,8	9 3,8	9 3,8	9 3,8
Względne czasy retencyjne węglowodorów	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	Frakcja, °C	30÷ 100	100÷ 140	140÷ 180	180÷ 230	230÷ 250	250÷ 270	270÷ 300	30÷ 100	100÷ 140	160÷ 180	180÷ 230	230÷ 250	250÷ 270	270÷ 300
Względne czasy retencyjne węglowodorów	n-pentan	0,31							0,14						
	pentan-1	0,36							0,19						
	n-heksan	0,44							0,29						
	heksen-1	0,55							0,43						
	n-heptan	0,78	0,43						0,74	0,29					
	heptan-1	1,00	0,54						1,00	0,45					
	n-oktan	1,19	0,82						1,19	0,73	0,62				
	okten-1	1,43	1,00	1,00					1,43	1,00	1,00				
	n-nonan		1,67	1,62						1,88	1,24				
	nonan-1		2,08	1,40						3,56	1,81				
	n-dekan			1,83						4,96	2,50				
	dekan-1			2,13	0,70					6,11	3,69	0,55			
	n-undekan			3,01	0,85						5,10	0,79			
	undecan-1			3,46	1,00						7,25	1,00			
	n-dodekan			4,33	1,17	0,47						1,32	0,25		
	dodecan-1			5,25	1,33	0,57						1,87	0,35		
	n-tridekan				1,63	0,65						3,58	0,44		
	tridecan-1				1,86	0,73						3,57	0,58		
	n-tetradekan				2,20	0,87	0,91					4,57	0,75	0,72	
	tetradecan-1				2,60	1,00	1,00					6,09	1,00	1,00	
n-pentadekan					1,16	1,27	0,69					1,42	1,23	0,43	
pentadecan-1					1,38	1,36	0,81					1,74	1,67	0,55	
n-heksadekan					1,61	1,66	0,89					2,34	2,27	0,78	
heksadecan-1					1,87	2,00	1,00					2,83	2,87	1,00	
n-heptadekan						2,22	1,19						3,93	1,36	
heptadecan-1						2,66	1,33						4,80	1,72	
n-oktadekan						3,06	1,52						6,42	2,48	
oktadecan-1						3,48	1,74						8,13	2,90	
n-nonadekan						5,10	1,98							4,15	
nonadecan-1							2,19							4,88	
benzen	2,70								3,00						
toluen		3,94													

2.6. Wykonanie oznaczania metodą bezpośrednią. Oznaczenie wykonać jak w 2.5.3. Współczynników kalibracji nie oblicza się zakładając, że dla wszystkich oznaczonych składników $K = 1,0$.

Do obliczenia zawartości poszczególnych składników zastosować wzór (5) wg 2.5.3, z tym że $K_1 \dots K_n = 1,0$.

2.7. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią ary-

tmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą o więcej niż podano w tabl. 2.

Tablica 2

Zawartość składnika, %	Dopuszczalny błąd oznaczania
poniżej 3	20% średniej arytmetycznej
3,0 + 10	10% średniej arytmetycznej
powyżej 10	5% średniej arytmetycznej