

ВЛАГОМЕТРИЯ ПРОДУКТОВ НЕФТЕХИМИИ МЕТОДОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

© 1997, С.И.Максимов

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 04.02.97

В работе представлена обобщенная методика определения микроконцентраций воды в продуктах нефтехимических производств спектрофотометрическим методом в ближней ИК-области и даны практические рекомендации по ее реализации на промышленных спектрофотометрах и фотоколориметрах типа КФК. Предложен экологически чистый способ экспресс-поверки влагометров по имитаторам в условиях заводской лаборатории.

Введение

Одним из определяющих показателей кондиционности продуктов нефтехимических производств является количество содержащейся в них воды.

Регламентируемый уровень влажности этих продуктов как правило соответствует величинам от 0,005% до 0,05% и, за редким исключением, порядка одного или нескольких процентов. Получение информации о влажности продуктов нефтехимии является трудоемкой процедурой, связанной с применением токсичного реактива Фишера [1] для уровня влажности до 0,5% или метода Дина-Старка [2] для концентрации эмульсионной воды от 0,03% до нескольких процентов. Применение гидрид-кальциевого метода [3] на нефтехимических предприятиях не практикуется, поскольку в анализируемых продуктах возможно присутствие ОН-групп или кислотных остатков.

Наряду с упомянутыми выше методами определение микроконцентраций воды в продуктах нефтехимии возможно также с помощью метода спектрофотометрии в ближней ИК-области спектра. При этом должны использоваться длины волн $\lambda=(1900\pm 20)$ нм и $\lambda=(2800\pm 50)$ нм, на которых вода, растворенная в органических жидкостях, имеет узкие интенсивные полосы поглощения [4, 5] и на которых еще хорошо работает оптика из стекла и кварца "КИ". На практике спектрофотометрический метод определения микроконцентраций воды не нашел практического применения в заводских

лабораториях нефтехимических производств, поскольку промышленность не выпускает недорогих спектроколориметров на область спектра от 1800 нм до 3100 нм. Кроме того, нет обобщенной методики метрологической проработки этого метода, пригодной для большого набора продуктов нефтехимии, которая могла бы быть реализована в условиях заводской лаборатории.

1. Обобщенная методика метрологической проработки спектрофотометрического метода для определения микроконцентраций воды в продуктах нефтехимических производств

На рис. 1 представлены спектральные характеристики бензола и полиэфира в области спектра от 1600 нм до 3100 нм. Характерной особенностью этих спектральных характеристик является то, что они типичны для большого числа углеводородов, входящих в состав продуктов нефтехимии. Несмотря на индивидуальные различия спектров разных веществ этого типа, у них есть общее — два окна прозрачности в областях от 1800 нм до 2100 нм и от 2600 нм до 3100 нм [6]. Именно в этих интервалах относительной спектральной прозрачности углеводородов находятся интенсивные полосы поглощения растворенной воды со спектральной полушириной 10-20 нм. При этом оказалось, что для каждого конкретного углеводорода имеет место индивидуальный "химический" сдвиг длины волны полосы поглощения растворенной воды в пределах 50 нм.

Спектрофотометрия углеводородов, содержащих микропримеси воды, производится дифференциальным методом на двух длинах волн. Первая длина волны соответствует длине волны полосы поглощения растворенной воды и называется аналитической, $\lambda_{ан}$. Вторая длина волны, $\lambda_{ср}$, называемая длиной волны сравнения, которая устанавливается вблизи полосы поглощения растворенной воды в области относительно малого поглощения углеводорода для компенсации вариаций инструментального и методического характера. Обе длины волн для каждого углеводорода, содержащего воду, индивидуальны.

Методика поиска этих длин волн для каждого конкретного углеводорода заключается в следующем:

- подготавливаются две пробы исследуемого углеводорода, одна сухая, а другая — содержащая предельное количество воды, соответствующее максимуму анализируемого диапазона влажностей;
- на любом подходящем стандартном спектрофотометре снимаются спектры этих двух проб в диапазоне длин волн от 1800нм до 3100нм; при этом для получения качественных спектров толщина кювет должна быть не менее 5мм, их стенки должны быть изготовлены из кварца "КИ"

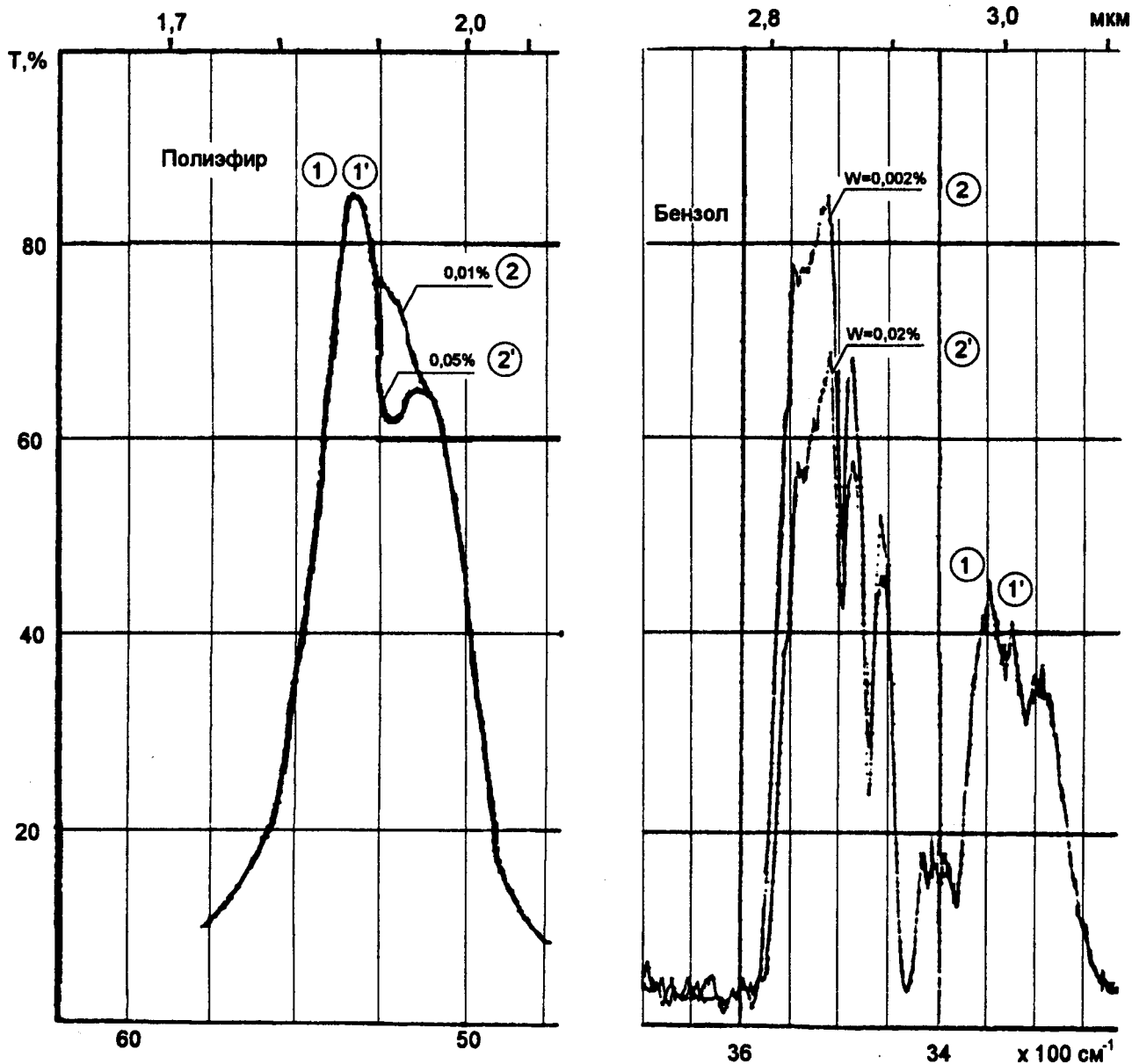


Рис. 1. Спектры поглощения полиэфира и бензола в ближней ИК- области спектра.

или из флюорита CaF₂, а в канале сравнения должна быть установлена диафрагма или щель;

- сравнением полученных спектрограмм определяется положение полосы поглощения воды; аналитическая длина волны выбирается в максимуме поглощения этой полосы (т.е. в минимуме пропускания на спектрограмме); на рис.1 такие длины волн обозначены как 2 и 2';

- в области относительной прозрачности вблизи полосы поглощения воды выбирается длина волны сравнения; на рис.1 эти длины волн обозначены как 1 и 1'.

Примером реализации этой методики могут быть параметры длин волн, аналитической и сравнения, для некоторых продуктов нефтехимических производств, приведенные в таблице 1.

Таблица 1. Параметры рабочих длин волн для некоторых продуктов нефтехимии

Продукт производства	Максимум диапазона измерений, %	$\lambda_{ан}$	$\Delta\lambda_{1/2}$	$\lambda_{ср}$	$\Delta\lambda_{1/2}$
Бензол	0.01	2830	15	2980	15
НМ Эпилюоридрин	0.02	1915	10	1890	15
Полиэфир	0.1	1905	10	1880	10

Аналогично можно получить данные и для других продуктов, например - диэтиленгликоля, компонентов полиэфиров и др. В дальнейшем для выбранных длин волн можно составить градуировочные графики (или таблицы). Ниже приводится методика их составления, основанная на применении искусственных "образцовых" проб, составленных весовым или объемным способом. Эти пробы могут быть использованы также и для проверки спектрофотометрического метода.

1.1. Методика составления искусственных "образцовых" проб органических жидкостей с разной влажностью

Для составления искусственных "образцовых" проб органических жидкостей с заданной влажностью необходимо иметь:

- исходную органическую жидкость в количестве порядка 500 мл;
- дистиллированную воду;
- комплект средств измерения;
- комплект вспомогательного оборудования и материалов.

В качестве средств измерения используются весы и объемные дозаторы для жидкостей. Весы могут быть, например, аналитическими класса 2 типа ВЛА-200 или аналогичные. В качестве дозаторов обычно используются микрошприцы МШ-5 и МШ-10 на объем соответственно 5 мкл и 10 мкл, а также пипетки с фиксированным объемом на 50 мл.

Вспомогательное оборудование и материалы должны включать сушильный шкаф, эксикаторы для хранения проб, стеклянные колбы с притертой пробкой объемом 500мл, 200мл и 50мл, а также цеолит NaA.

Для приготовления искусственных "образцовых" проб органических жидкостей с разной влажностью весовым способом и в объемных процентах, нужно выполнить следующие операции.

а). Подготовка органической жидкости:

- осушить исходную органическую жидкость;
- измерить количество остаточной воды в осушенной жидкости титрованием по методу Фишера;

- если "образцовые" пробы составляются весовым способом,

- взвесить осушенные пустые колбы с притертыми пробками объемом 50 мл; если "образцовые" пробы составляются в объемных процентах, взвешивать осушенные пустые колбы не нужно;

- сухой пипеткой емкостью 50 мл разлить осушенную органическую жидкость в подготовленные колбы с притертыми пробками и поместить их в эксикатор.

б). Приготовление "образцовых" проб в объемных процентах:

- оценить ориентировочное количество воды, которую нужно добавить в осушенную жидкость по формуле:

$$W_i \% = (VW_0 + V_i)/(V + V_i)100\%, \quad (1)$$

где: $i = 1, 2, 3, \dots$ - номер пробы;

W_i - содержание воды в "образцовой" пробе в объемных процентах;

V - объем осушенной органической жидкости;

W_0 - остаточная влажность в объемных процентах в осушенной с помощью цеолита органической жидкости, определенная, например, с помощью реактива Фишера;

V_i - объем воды, который нужно добавить к жидкости для получения каждой градации влажности;

- подобрать объем пипетки или микрошприца, близкий к минимальному кратному значению V_i ;
- добавить в серию колб с равным количеством жидкости воду, кратными дозами, равными объему выбранной пипетки или микрошприца, причем кратность доз равна номеру колбы;
- рассчитать по (1) точное значение влажности жидкости в каждой колбе (пробе);
- выдержать пробы в течение времени, достаточного для растворения воды в каждой колбе;
- провести фотометрирование каждой пробы;
- по полученным данным влажности проб и соответствующим показаниям фотометра составить градуировочную таблицу и градуировочный график.

Относительную погрешность величины влажности в каждой "образцовой" пробе можно оценить по формуле:

$$\delta\% = \Delta W \cdot 100\% / W \leq (kV_i + V) \cdot 2,5 \cdot 10^{-4} / VW_0, \quad (2)$$

где k - номер пробы.

При этом следует иметь в виду, что в (2) приняты следующие оценки абсолютных погрешностей:

- остаточной влажности по Фишеру:

$$\Delta W - 2 \cdot 10^{-2}\%$$

- дозирования пипеткой с фиксированным объемом:

$$\Delta V - 0,02 \text{ см}^3;$$

- дозирования микрошприцем:

$$\Delta V_i - 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3.$$

в). Приготовление "образцовых" проб в весовых процентах:

- оценить ориентировочное количество воды, которую нужно добавить в осушенную жидкость по формуле:

$$W_i\% = \frac{PW_0 + d'_i V_i}{P + d'_i V_i} \cdot 100\% \quad (3)$$

где: $i = 1, 2, 3, \dots$ - номер пробы;

W_i - содержание воды в "образцовой" пробе в весовых процентах;

P - вес осушенной органической жидкости;

W_0 - остаточная влажность осушенной органической жидкости в весовых процентах;

d'_i - плотность дозируемой воды при температуре 20°C;

V_i - объем дозируемой воды;

- далее повторить все операции, кроме первой, изложенные в методике приготовления проб в объемных процентах.

Относительную погрешность величины влажности в каждой "образцовой" пробе можно

оценить по формуле:

$$\delta\% = \frac{\Delta W}{W} \cdot 100\% = \frac{P + d'_i V_i}{PW_0 + d'_i V_i} \cdot 2,5 \cdot 10^{-4} \quad (4)$$

1.2. Определение микроконцентраций воды в углеводородах спектрофотометрированием на промышленных спектрофотометрах

Для определения микроконцентраций воды в углеводородах спектрофотометрированием пригодны любые универсальные однолучевые и двухлучевые спектрофотометры общего назначения с разрешающей способностью порядка 3-5 нм. Двухлучевые приборы, такие, например, как СФ-20М, ИКС-40, SPECORD и подобные им, предпочтительнее, поскольку они обеспечивают более высокую точность измерений.

Работа на таких приборах проводится в два этапа:

1. Проведение методической проработки для конкретного продукта в относительно широкой области спектра и подготовка образцовых проб в соответствии с изложенными выше методиками.

2. Фотометрирование в относительно узкой спектральной области, в которой наиболее выражена полоса поглощения воды, с целью построения калибровочных таблиц и графиков при определении влажности исследуемых образцов жидкости.

Для достижения максимальных значений динамического диапазона и точности фотометрирования необходимо установить на спектрофотометре начальную длину волны, соответствующую максимальной прозрачности вблизи полосы поглощения воды, а диафрагму канала сравнения подобрать так, чтобы отчет прибора соответствовал пропусканию 100% (или нулевой плотности). Затем необходимо прописать весь участок спектра, включающий всю полосу поглощения растворенной в углеводороде воды. Показание в точке максимума полосы поглощения, при длине волны $\lambda_{\text{макс}}$, соответствует уровню влажности пробы или образца. По полученным данным строится график или составляется градуировочная таблица. В дальнейшем по градуировочной таблице или графику определяют уровень влажности в объемных или весовых процентах.

На однолучевых приборах приходится прописывать весь спектр, включающий обе длины волны, $\lambda_{\text{макс}}$ и $\lambda_{\text{ср}}$, а затем определять относительную влажность пробы или образца, приняв пропускание

(плотность) при $\lambda_{\text{ф}}$ за 100%.

Спектрофотометры типа СФ-20 и подобные ему являются дорогими приборами и имеются далеко не в каждой заводской или цеховой лаборатории. Поэтому задачу определения влажности углеводородов с помощью более дешевых и доступных приборов можно считать актуальной. Производство таких приборов в промышленных масштабах в силу ограниченности параметров назначения не может быть рентабельным. Поэтому особую важность приобретает возможность модернизации для рассматриваемой задачи одного из наиболее распространенного в заводских лабораториях серийного прибора — фотоколориметра.

2. Модернизация фотоколориметров для определения микроконцентраций воды в углеводородах

Фотоколориметр — прибор, позволяющий определять отношение коэффициентов пропускания прозрачных объектов на двух длинах волн. К сожалению, промышленность не выпускает ИК-фотоколориметры на область спектра от 1800 нм до 3000 нм. Ниже изложены принципы модернизации колориметров двух типов, доступной квалифицированным работникам заводских лабораторий.

2.1. Модернизация фотоколориметров со светофильтрами

Для конкретного углеводорода по методике, изложенной выше, определяются две длины волн, сравнения и аналитическая. На эти длины волн подбирается два интерференционных светофильтра с полушириной, не превышающей 10 нм. Эти светофильтры устанавливаются в свободные (или редко используемые) гнезда поворотного барабана со светофильтрами фотоколориметра. В принципе, точная подгонка рабочей длины волны интерференционного светофильтра в сторону увеличения длины волны может достигаться наклоном светофильтра относительно оптической оси прибора. Фотоэлемент спектроколориметра заменяется на фотоприемник, обладающий достаточной чувствительностью в новом рабочем спектральном диапазоне. Дорабатывается схема измерения фототока, позволяющая работать как с новым, так и со старым фотоприемником.

Такая модернизация расширяет функциональные возможности фотоколориметра и не нарушает его прежние метрологические характеристики.

Методика определения влажности углеводорода на таком модернизированном приборе не отличается от методики, изложенной в предыдущих разделах.

2.2. Модернизация фотоколориметра с дифракционной решеткой типа КФК-3

Несмотря на относительную простоту модернизации фотоколориметров со светофильтрами, их функциональные и аналитические возможности ограничены из-за жесткой настройки практически на один тип углеводородов. Перенастройка на другой тип анализируемого продукта требует подбора и замены двух светофильтров, что может оказаться сложной задачей. Модернизация фотоколориметра КФК-3 с дифракционной решеткой в этом отношении является более перспективной и по сути превращает КФК-3 в упрощенный вариант спектрофотометра, специализированный для экспресс-анализа производственных продуктов нефтехимии.

Можно предложить два варианта модернизации:

1. Модернизация путем замены встраиваемой дифракционной решетки на новую — с постоянной решетки 400 штрихов/мм.

2. Переделка узла решетки таким образом, чтобы появилась возможность переключения двух решеток — встраиваемой и новой.

Первый вариант модернизации влечет сужение возможностей прибора, поскольку теряется возможность работы в ультрафиолетовом диапазоне спектра и снижается разрешающая способность прибора в видимом диапазоне. Этот вариант проще второго и может быть рекомендован в тех случаях, когда теряемые возможности прибора в лаборатории не используются. Вторым вариантом модернизации лишен этого недостатка, но сложнее и дороже первого.

Оба варианта модернизации КФК-3 предусматривают следующие дополнительные доработки прибора:

- переградуировку шкалы длин волн по монохроматору или эталонным интерференционным светофильтрам;

- расширение диапазона спектральной чувствительности фотоприемника путем его замены на другой тип или организовав переключение светового пучка с одного фотоприемника на другой;

- доработку электронной схемы регистрации под новый фотоприемник.

Методика работы на модернизированном КФК-3 идентична описанной выше для спектрофотометра.

Как показывает практика, нефтехимической промышленности необходим специализированный

серийный прибор для экспресс-анализа влажности продуктов нефтехимии, работающий в ближней ИК-области спектра от 1800нм до 3000нм с кварцевой оптикой и набором герметичных кварцевых кювет.

3. Поверка ИК-спектрофотометрических микровлагомеров органических жидкостей по имитаторам

Как и все средства измерения, измерители микровлажности органических жидкостей любого из рассмотренных выше типов нуждаются в периодических поверках. В данном случае это особенно важно, поскольку приборы работают в узком диапазоне длин волн на пределе разрешающей способности.

Спектрофотометрические измерители микровлажности органических жидкостей должны проходить две поверки: как спектрофотометрический прибор и как прибор, измеряющий влажность жидкости.

Поверка по длинам волн и по показаниям коэффициента пропускания (оптической плотности) выполняется по стандартной методике с использованием эталонов длины волны и поглощения. Эта процедура требует специального поверочного оборудования и квалифицированного персонала.

Методическая поверка микровлагомеров в процессе эксплуатации проводится метрологической службой нефтехимического предприятия в соответствии с регламентом, а иногда и при приемке сдаче продукции. В некоторых случаях, когда превышение допустимой влажности продукта может привести к аварии на установке (например, при производстве хлорорганических соединений), измерители микровлажности должны проходить дополнительную по отношению к обычному регламенту завода-изготовителя экспресс-поверку.

Экспресс-поверка по изложенным выше методикам с применением образцовых проб разной влажности органической жидкости практически невозможна, так же как и использование параллельных измерений химическими методами. Наиболее перспективным в этом отношении является использование имитаторов спектрального поглощения на фиксированных длинах волн с известными величинами оптической плотности, выполненных в виде тонких пластинок из различных материалов.

Наиболее подходящим материалом для этого является полиметилметакрилат (органическое

стекло), кварц марки КУ и некоторые стекла. На рис.2 приведен пример возможности использования органического стекла в качестве имитатора для поверки спектрофотометра, измеряющего влажность эпихлоргидрина. Кривая 1 представляет собой спектр поглощения воды, растворенной в эпихлоргидрине при уровне влажности 0,015%. Кривые 2 и 3 соответствуют профилям спектрального пропускания двух интерференционных светофильтров на $\lambda_{ин}$ и $\lambda_{сп}$ для этого продукта. Кривая 4 является спектральной характеристикой пропускания тонкой пластинки из оргстекла. Видно, что подбором толщины

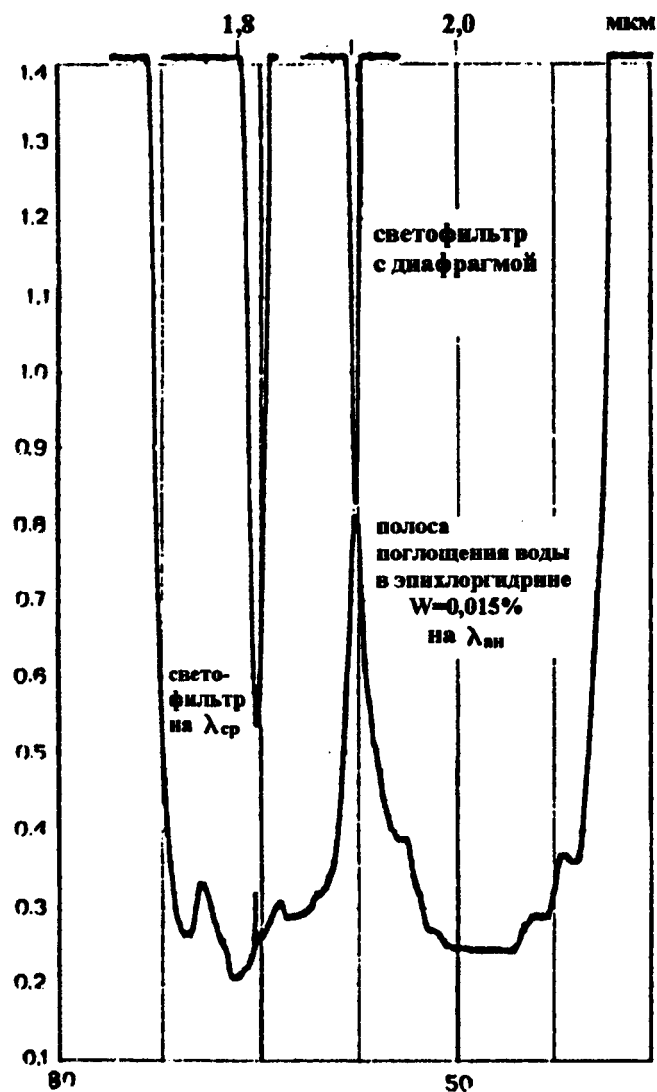


Рис. 2. Спектры поглощения: воды, растворенной в эпихлоргидрине ($W = 0,015\%$), и светофильтров при $\lambda_{ин} = 1,915$ мкм и $\lambda_{сп} = 1,89$ мкм.

пластинки можно получить удовлетворительные имитаторы для поверки прибора, настроенного на измерение влажности эпихлоргидрина. Дальнейшее использование такого типа имитаторов для экспресс-поверки прибора не представляет трудностей.

Литература

1. ГОСТ 14870-77 "Методы определения содержания воды".

2. ГОСТ 2477-79 "Методы определения содержания воды в нефти и нефтепродуктах".

3. ГОСТ 8287-57 "Количественный метод определения содержания воды".

4. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973.

5. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Пер. с англ. под ред. чл.-корр.АН СССР Богородского В.В. Л.: Гидрометеоиздат, 1975.

6. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ. Под ред. Чулановского В.М. Л.: Химия, 1969.

SPECTROPHOTOMETRIC MOISTURE MEASUREMENT OF PETROCHEMICALS

S.I. Maximov

Institute for Analytical Instrumentation RAS, St. Petersburg

The paper presents a generalized technique for determination of water microconcentration in petrochemical industry products by near-IR spectrophotometry and gives practical recommendations for its realization in process spectrometers and photocalorimeters of the CPC type. An ecologically safe method for rapid calibration testing of moisture meters by imitators in a factory laboratory is proposed.