

PALIWA GAZOWE	NORMA BRANŻOWA	1/95 BN-83
	Paliwa gazowe Oznaczanie składu gazu ziemnego metodą chromatografii gazowej Metoda uproszczona	0541-12 01
		Grupa katalogowa 1039

1 WSTĘP

1 1 Przedmiot normy Przedmiotem normy jest oznaczanie składu gazu ziemnego metodą chromatografii gazowej. Analiza może być wykonana za pomocą prostego chromatografu gazowego, pracującego izotermicznie z pojedyną kolumną, wyposażonego w detektor przewodnościowo-ciepłny.

1 2 Zakres stosowania metody Metoda jest przeznaczona do oznaczania składników gazu ziemnego CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, N_2 , CO_2 - gdy suma zawartości węglowodorów C_5 i cięższych w tym gazie nie przekracza 1%. Węglowodory te nie są oznaczane. Metody nie stosuje się do badań składu gazu zawierającego wodór i hel.

2 METODA OZNACZANIA

2 1 Zasada metody Metoda polega na rozdziale składników gazu ziemnego w kolumnie chromatografu gazowego i oznaczaniu ich przez pomiar sygnału detektora jako rezultatu zmiany przewodnictwa cieplnego strumienia gazu nosnego za pomocą odpowiedniego składu pomiarowego.

2 2 Aparatura i przyrządy

- Gazowy chromatograf wyposażony w detektor przewodnictwa cieplnego i termostat. Czułość detektora taka, że zadozowany $0,5 \text{ cm}^3$ próbki zawierającej 1% butanu daje sygnał nie mniejszy niż 2 cm przy stabilnej linii zerowej.
- Rejestrator typu kompensacyjnego i stałej czasowej nie większej niż 1 s.
- Dozownik, kran sześciodrożny z pipetą gazową $0,5$, 1 lub 2 cm^3 .
- Strzykawka gazoszczelna pojemności 1 lub 2 cm^3 .
- Termostat pozwalający na utrzymanie temperatury $\pm 0,5^\circ\text{C}$.
- Regulator przepływu gazu nośnego, pozwalający utrzymać przepływ z dokładnością $\pm 3\%$.
- Planimetr, linijka z podziałką milimetrową, lupa z podziałką milimetrową.

h) Kolumna wykonana ze stali nierdzewnej lub szkła, 2 sztuki długości 3 m i 1 m , średnicy wewnętrznej, $2 - 4 \text{ mm}$, średnicy zewnętrznej $4 - 6 \text{ mm}$.

- U-rurka z anhydronem lub P_2O_5 do osuszania gazu.
- U-rurka z askarytem do oczyszczania gazu i siarkowodoru.

2 3 Odczynniki i materiały

- Wypełnienie kolumn sita cząsteczkowe 5 A lub 13x dla rozdziału CH_4 , N_2 , O_2 o granulacji 80-100 mesh ($0,15 - 0,20 \text{ mm}$). Porapak T dla rozdziału $\text{C}_2 - \text{C}_4$ i CO_2 o granulacji 80 - 100 mesh ($0,15 - 0,20 \text{ mm}$).
- Gaz nosny, hel czystości nie mniejszej niż 99,9% lub wodór ¹⁾ czystości nie mniejszej niż 99,5%.
- Gaz pomocniczy azot czystości nie mniejszej niż 99,9% lub argon czystości nie mniejszej niż 99,9%.
- Gazy wzorcowe mieszaniny wzorcowe wykonac z gazów czystości nie mniejszej niż 99,5%, wzorzec powinien zawierać składniki o zawartościach zbliżonych do składu gazu badanego.

2 4 Pobieranie próbek gazu

Gaz ziemny do analizy pobiera się z przewodów gazowych lub próbników wg BN-78/0532-01. Przed wprowadzeniem próbki do aparatu należy ją osuszyć przez przepuszczenie przez rurkę z anhydronem (bezwodny nadchloran magnezu). Uwarunkowane jest to pojawieniem się pików wody - w danych warunkach analizy - na tle butanów, co stanowi ograniczenie dla metody.

W przypadku obecności siarkowodoru w ilości większej niż dopuszcza to PN-71/C-96001, należy go usunąć przez przepuszczenie przez U-rurkę z askarytem. Ponadto przed wprowadzeniem gazu do aparatu należy go oczyścić z zanieczyszczeń mechanicznych np. stosując filtr z waty.

¹⁾ Przy stosowaniu wodoru należy postępować szczególnie ostrożnie.

Zgłoszona przez Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa
Ustanowiona przez Ministra Górnictwa i Energetyki dnia 30 grudnia 1983 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1984 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 1/1984 poz. 2)

2 5 Przygotowanie kolumny chromatograficznej Puste kolumny należy myć acetonem w celu ich odłuszczenia, następnie wysuszać. Tak przygotowane kolumny należy napęlnić wypełnieniem. Kolumnę 1 m należy napęlnić sitami cząsteczkowymi 5 A, a kolumnę 3 m należy napęlnić Porapakiem T. Napęlnienia należy wykonać specjalnym aparatem będącym w wyposażeniu chromatografu, w przypadku jego braku należy napęlnić kolumny wg BN-71/0532 02. Wypełnione kolumny należy zaktywować.

Kolumny z sitami cząsteczkowymi 5 A należy aktywować przez 12 h w temperaturze 350°C przy natężeniu przepływu gazu nośnego $60\text{ cm}^3/\text{min}$. Do aktywacji można używać azotu o czystości 99,9% lub argonu o czystości 99,9%.

Po zakończeniu aktywacji należy zmienić gaz pomocniczy na hel lub wodór i ogrzewać kolumnę przez 1 h w celu usunięcia z niej resztek azotu lub argonu.

Kolumny z Porapakiem T należy aktywować w temperaturze 180°C w takich samych warunkach przepływu gazu nośnego, jak kolumna z sitami.

Przy wykonaniu długiej serii pomiarów może występować płynięcie linii zerowej i aby je zlikwidować wystarcza ogrzewanie kolumny przez 3 - 4 h.

2 6 Sprawdzenie rozdzielczości kolumny Sprawdzenie kolumny z sitami cząsteczkowymi 5 A wykonuje się dozuując powietrze. Dobry rozdział tlenu i azotu świadczy o właściwym przygotowaniu kolumny do pracy. Kolumnę z Porapakiem T sprawdza się mieszaniną wzorcową z węglowodorami.

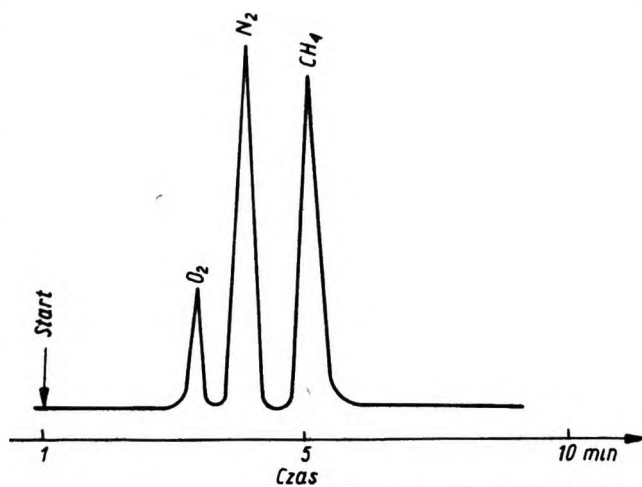
2 7 Warunki pracy kolumny - wg tabl 1

Tablica 1

Kolumna z sitami cząsteczkowymi 5 A lub 13x	Kolumna z Porapakiem T
Oznaczane składniki N_2 , O_2 , CH_4	Oznaczane składniki C_2 - C_4 , CO_2
Długość kolumny 1 m średnica wewnętrzna 4 mm	Długość kolumny 3 m średnica wewnętrzna 4 mm
Temperatura kolumny $50 \pm 5^{\circ}\text{C}$	Temperatura kolumny $120 \pm 5^{\circ}\text{C}$
Gaz nosny - hel natężenie przepływu $30 \pm 2\text{ cm}^3/\text{min}$	Gaz nosny - hel Natężenie przepływu $35 \pm 2\text{ cm}^3/\text{min}$
Objętość dozowanej próbki $0,5 - 2\text{ cm}^3$	Objętość dozowanej próbki 1 cm^3

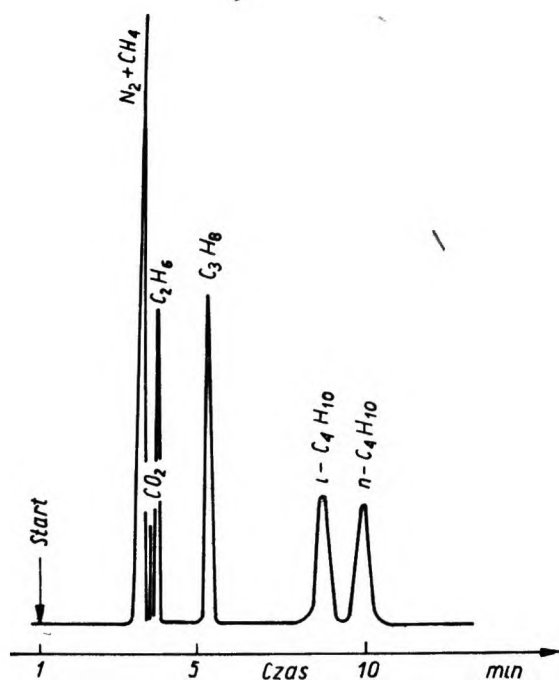
Przykładowy chromatogram podano na rys 1

Przykładowy chromatogram podano na rys 2



BN-83/0541-12.01-1

Rys 1



BN-83/0541-12.01-2

Rys 2

W obecności śladów H_2S na chromatogramie pojawia się pik H_2S , który nie jest oznaczony ilościowo.

Rejestrator - przesuw taśmy ustalić na co najmniej $1\text{ cm}/\text{min}$. Członość wzmacniacza należy dobrać tak, aby wskazania na rejestratorze mieściły się w zakresie od 20 do 100% pełnej skali rejestratora.

W przypadku gdy detektor ma niezależne grzanie, należy je ustawić na $150 \pm 10^{\circ}\text{C}$.

2 8 Identyfikacja składników W warunkach wg 2 7 wykonać chromatogram wzorcowych mieszanin i zmierzyć czasy retencji poszczególnych składników. Wprowadza się próbki do aparatu za pomocą strzykawki gazoszczelnej, do-

zując gaz do komory nastrzykowej lub za pomocą dozownika wprowadzającego badaną próbkę w strumień gazu nośnego

W identycznych warunkach wykonać chromatogram badanej próbki, zmierzyć czasy retencji, porównać je z czasami uzyskanymi w chromatogramie wzorcowym. Na tej podstawie przeprowadzić identyfikację jakościową.

W tablicy 2 podano względne czasy retencji dla kolumny z Porapakem T, obliczone jako ilorazy czasów retencji składników i czasu retencji *n*-butanu

Tablica 2

Składniki	Względne czasy retencji
N ₂ - azot	0,06
CH ₄ - metan	0,07
CO ₂ - dwutlenek węgla	0,12
C ₂ H ₆ - etan	0,14
H ₂ S - siarkowodór	0,25
C ₃ H ₈ - propan	0,35
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀ - <i>i</i> -butanu	0,83
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀ - <i>n</i> -butan	1,00

2.9 Obliczanie składu ilościowego Skład ilościowy oblicza się dwoma metodami

- metodą normalizacji wewnętrznej,
- metodą wzorca zewnętrznego

Metoda normalizacji wewnętrznej Metodę tę stosuje się, jeżeli zawartość metanu wynosi mniej niż 95%. Powierzchnię pików wyrażoną w mm² oblicza się wówczas na podstawie wzoru

$$S = h \cdot a \cdot b \quad (1)$$

w którym

- h* - wysokość pików mierzona z dokładnością 0,5 mm,
- a* - szerokość w połowie wysokości mierzona z dokładnością 0,1 mm,
- b* - czułość na wzmacniaczu

Jeżeli występuje zmiana szybkości przesuwu taśmy, należy to uwzględnić przy obliczaniu powierzchni

Tak uzyskaną powierzchnię mnoży się przez odpowiednie współczynniki dla poszczególnych składników wg wzoru

$$S_i^k = k_i \cdot S_i \quad (2)$$

w którym

- k_i* - współczynnik poprawkowy dla danego składnika *i*
- S_i* - powierzchnia pików obliczona ze wzoru (1) dla składnika *i*, mm²

Poprawkowe współczynniki czułości (*k*) dla detektora przewodnościowo-ciepłego (katarometrycznego) przy gazie nośnym helu zamieszczono w tabl. 3

Tablica 3

Składniki	<i>k</i>
O ₂	2,13
N ₂	2,02
CO ₂	1,77
CH ₄	2,33
C ₂ H ₆	1,67
C ₃ H ₈	1,30
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	1,03
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	1,00

Wszystkie powierzchnie pików przemnożone przez współczynniki dodaje się i przyjmuje za 100%

Objętościową zawartość każdego składnika w gazie *C_i* wylicza się ze wzoru

$$C_i = \frac{S_i^k \cdot 100\%}{\sum S_i^k} \quad (3)$$

w którym

S_i^k - skorygowana powierzchnia pików składnika *i*, mm²,

$\sum S_i^k$ - suma skorygowanych powierzchni pików stanowiąca 100% *i*, mm²

Metoda wzorca zewnętrznego Skład gazu oblicza się na podstawie wzorcowej mieszaniny gazowej przez pomiar powierzchni składników mieszaniny wzorcowej i porównanie ich powierzchni pików badanego gazu, otrzymanymi w identycznych warunkach analizy

Zawartość procentowa składników mieszaniny wzorcowej powinna być zbliżona do składu gazu badanego. Dla oznaczania tlenu i azotu, wzorec jakościowy może stanowić powietrze

Jakościową i ilościową mieszaninę wzorcową może stanowić gaz ziemny o znanym składzie

Zawartość każdego składnika w gazie *C_i* oblicza się ze wzoru

$$C_i = C_i^w \frac{S_i}{S_i^w} \quad (4)$$

w którym

C_i^w - stężenie składnika w mieszaninie wzorcowej, %

S_i - powierzchnia pików składnika *i* w badanym gazie, mm²,

S_i^w - powierzchnia pików składnika *i* w mieszaninie wzorcowej, mm²,

Wzorcowanie należy przeprowadzić 2 razy w ciągu dnia pracy przed i po serii analiz

Tablica 4

Objętościowa zawartość składnika, % objętościowy	Różnica między wynikami dwóch analiz, % objętościowy	
	w jednym laboratorium	w dwóch laboratoriach
0 - 0,1	0,02	0,04
0,1 - 0,5	0,05	0,10
0,5 - 1,0	0,08	0,15
1,0 - 5,0	0,15	0,3
5,0 - 30	0,5	0,8
więcej niż 30	1,0	1,5

2.10 Wynik Za wynik należy przyjąć średnią dwóch pomiarów nie odbiegających od siebie więcej niż wartość podana w tabl 4. Wyniki nie uwzględniają zawartości wilgoci w gazie. Rezultaty podaje się z dokładnością do 0,01%. Przy zawartości metanu przekraczającej 80% można oznaczyć go jako różnicę sumy wszystkich pozostałych składników od 100%

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1 Instytucja opracowująca normę - Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa, Kraków

2 Normy związane

PN-71/C-96001 Paliwa gazowe do dystrybucji w gospodarce komunalnej

BN-78/0532-01 Gaz ziemny Pobieranie próbek

BN-71/0532-02 Oznaczanie zawartości węglowodorów w gazach węglowodorowych C_3 - C_4 metodą chromatografii gazowej

3 Normy zagraniczne

USA ASTM D 1945 Analysis of natural gas by gas chromatography

ZSRR ГОСТ 23781-79 Газы горючие природные. Метод определения компонентного состава

4 Autor projektu normy - mgr Magdalena Skwarczyńska