

wycof 1 07 94
13/93 p 29
ob 93/C-96012

UKD 662.764-122 : 543.544.25 : 543.272

Ciekłe i lotne produkty gazownicze i paliwa gazowe	NORMA BRANŻOWA	BN-70 0543-12
	Paliwa gazowe Oznaczanie zawartości składników gazowych w gazie koksowniczym metodą chromatografii gazowej	Grupa katalogowa X 39

1. W S T Ę P

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest oznaczanie zawartości wodoru, tlenu i azotu, tlenku węgla, metanu, etanu, etylenu i dwutlenku węgla w gazie koksowniczym metodą chromatografii gazowej.

1.2. Normy związane

BN-65/0543-01 Paliwa gazowe. Pobieranie i przechowywanie próbek gazu miejskiego i koksowniczego oczyszczonego.

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada metody. Metoda polega na rozdziale w chromatografii gazowej gazu koksowniczego na składniki i oznaczeniu ich zawartości z wielkości pików przez porównanie z chromatogramami wzorcowymi.

2.2. Aparatura i przyrządy

a/ Chromatograf gazowy z detektorem ciepłoprzewodnościowym z zaworem oraz pętlą do wprowadzania próbek gazu, pojemności 0,25 cm³.

b/ Suszarka elektryczna z termoregulacją.

c/ Sita laboratoryjne o oczkach 0,1 i 0,3 mm.

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Hutnictwa Żelaza i Stali Zarządzeniem nr 12/70 z dnia 13 marca 1970 r. jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1^o września 1970 /Mon. Pol. nr poz. //

d/ Planimetr biegunowy lub integrator.

e/ Pipety gazowe o pojemności około 500 cm^3
wg BN-65/0543-01, nasmarowane smarem próżniowym lub podobnym.

f/ Aspirator - butla szklana z tubusem ponad dnem o pojemności 2000 cm^3 .

g/ Mikrostrzykawka do gazu lub inny dozownik o pojemności $0,25 \text{ cm}^3$ z działką elementarną $0,005 \text{ cm}^3$.

h/ Rurka miedziana lub ze stali nierdzewnej o długości 2 m, średnicy zewnętrznej około 6 mm i wewnętrznej około 4 mm.

i/ Wibrator elektryczny lub inne urządzenie o podobnym działaniu.

j/ Rurka szklana o pojemności około 15 cm^3 /absorber/ wypełniona bezwodnym nadchloranem magnezowym.

k/ Gruszka gumowa.

2.3. Odczynniki i materiały pomocnicze

a/ Azot sprężony techn.

b/ Etylen cz. lub dwutlenek węgla sprężony, techn.

c/ Metan sprężony, techn.

d/ Nadchloran magnezowy bezwodny, granulowany, cz.

e/ Tlenek węgla, 99 %.

f/ Wodór sprężony, elektrolityczny lub hel sprężony.

g/ Żel krzemionkowy do chromatografii gazowej.

2.4. Przygotowanie aparatury do oznaczania

2.4.1. Przygotowanie wypełnienia kolumny chromatograficznej. Żel krzemionkowy przesiał przez sito o oczkach 0,3 mm, a następnie otrzymany przesiew - przez sito 0,1 mm, aby wyodrębnić frakcję 0,1 - 0,3 mm. Około 50 g tej frakcji wysuszyć w suszarce elektrycznej ogrzanej do temperatury $190 \pm 5^\circ\text{C}$ w ciągu 5 godz.

2.4.2. Napełnianie kolumny chromatograficznej. Czystą rurkę wg 2.2 h/ zamknąć z jednej strony kłębką waty o długości 1 cm, a przez drugi otwór napełnić wypełnieniem

sporządzonym wg 2.4.1, wsypując je porcjami przez szklany lejek, połączony z kolumną kawałkiem gumowego węża. Zawartość rurki ubijać w trakcie napełniania posługując się wibratorem wg 2.2 i/. Wypełnioną kolumnę zakorkować na drugim końcu takim samym kłębkiem waty, po czym wygiąć w kształt, pozwalający na umieszczenie jej w termostacie chromatografu.

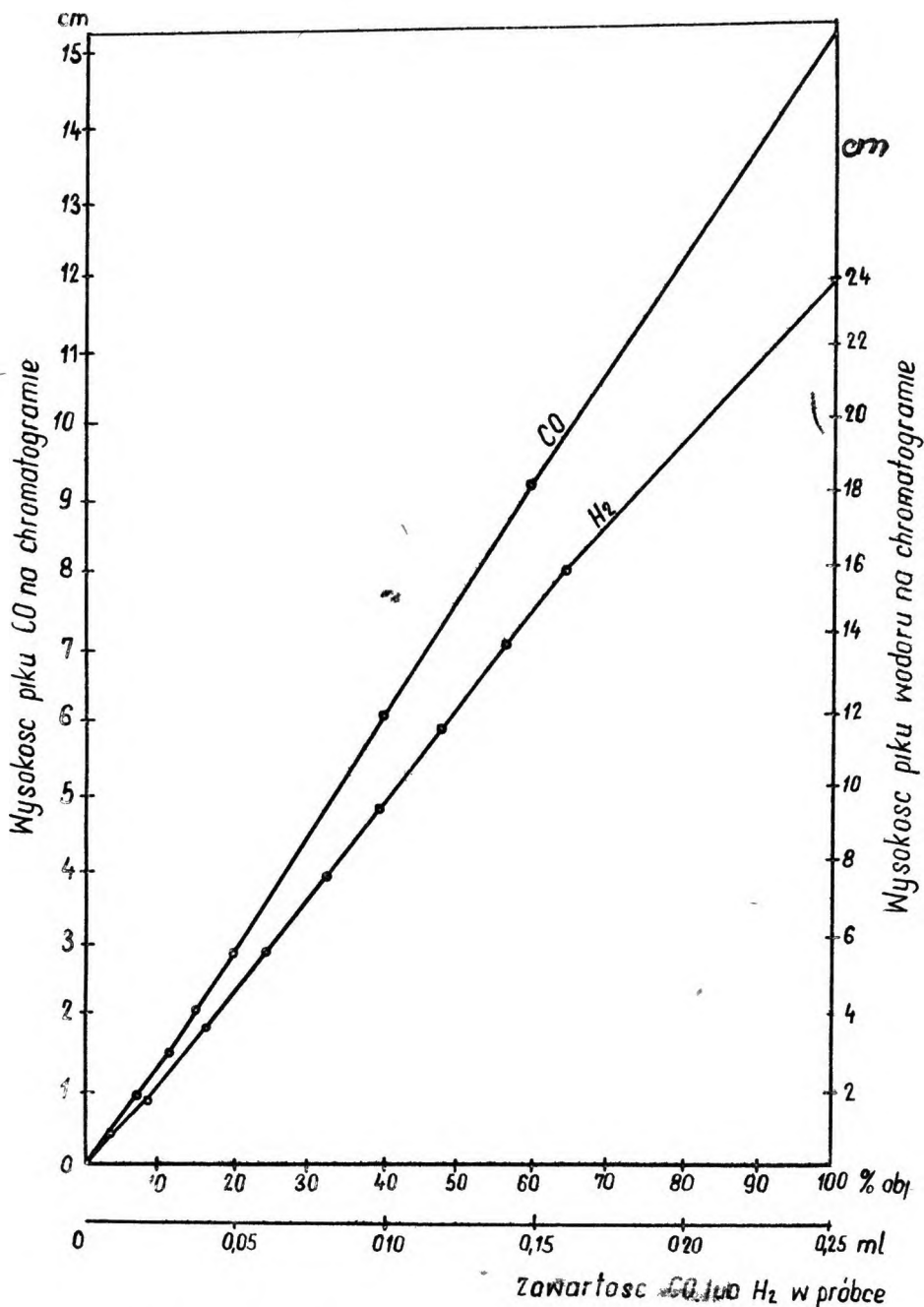
2.4.3. Uruchomienie chromatografu. Przygotowaną kolumnę wg 2.4.2 umieścić w chromatografie i uruchomić aparat zgodnie z instrukcją obsługi. Nastawić: temperaturę na 40°C, przepływ gazu nośnego - wodoru na 50 cm³/min lub azotu na 20 cm³/min.

2.5. Sporządzanie wykresów kalibracyjnych

2.5.1. Sporządzanie krzywej kalibracyjnej dla powietrza, tlenu węgla i metanu. Uruchomić chromatograf wg 2.4.3, włączając w obieg wodór jako gaz nośny. Do obiegu gazu nośnego wprowadzić próbki osuszonego powietrza o objętościach: 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,10; 0,15 cm³, posługując się mikrostrzykawką lub innym dozownikiem wg 2.2 g/ oraz 0,25 cm³ przy pomocy pętli do próbek gazowych chromatografu. Każdą z próbek zanalizować w ustabilizowanych warunkach temperaturowych i przy ustalonej czułości aparatu. Zmierzyć wysokości pików, a następnie na papierze milimetrowym sporządzić krzywą kalibracyjną dla powietrza /mieszanki tlenu i azotu/ w układzie współrzędnych x/y, w którym y oznacza wysokość pików /cm/, x - stężenie powietrza wyrażone w procentach objętościowych uzyskanych z przeliczenia wprowadzonych objętości powietrza w stosunku do objętości 0,25 cm³ przyjętej za 100 %.

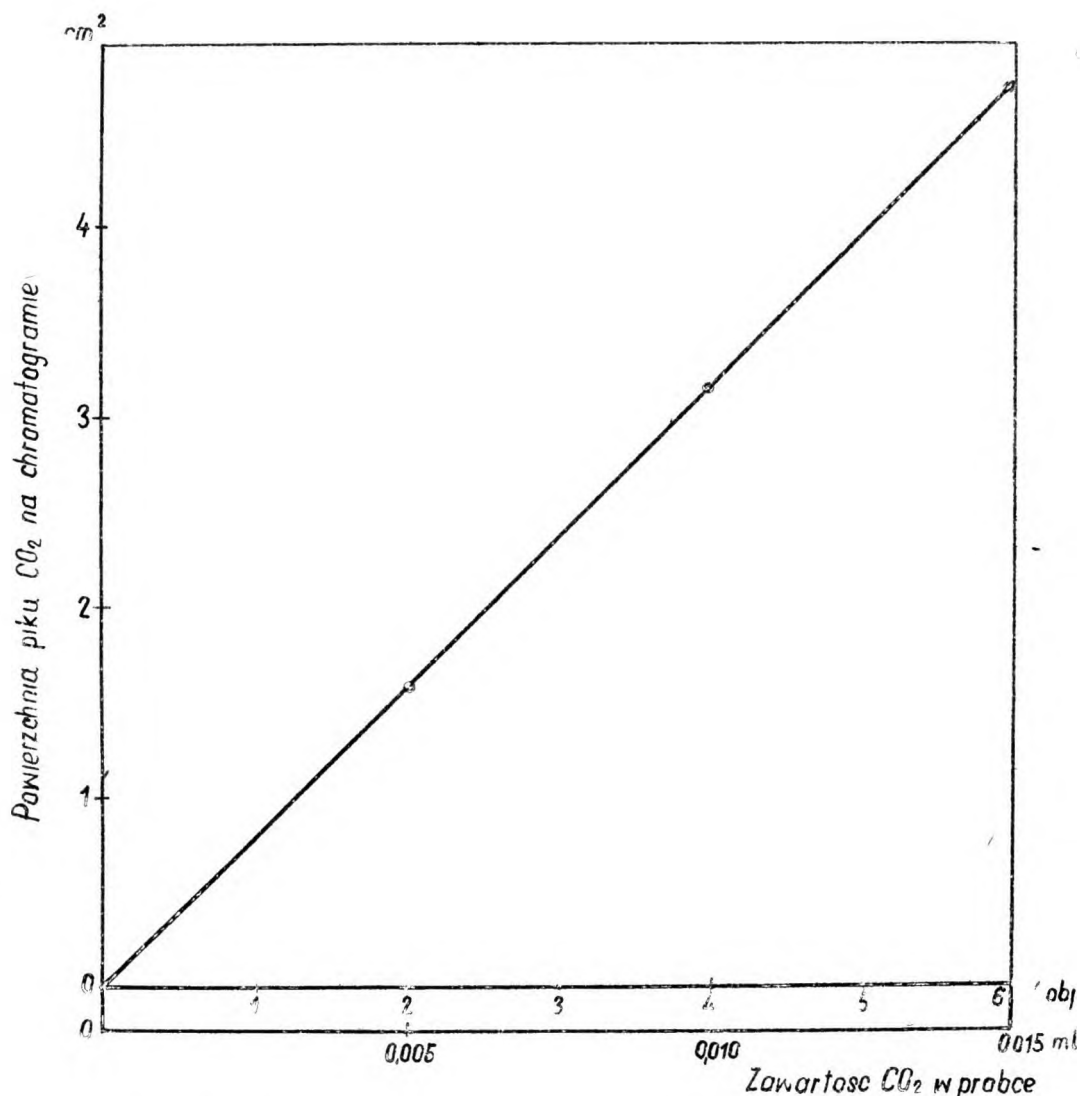
W analogiczny sposób należy wykonać analizę i sporządzić krzywą kalibracyjną dla tlenku węgla i metanu.

Przykładowy wykres kalibracyjny dla tlenku węgla /CO/ podano na rys.1.



Rys 1 Wykresy kalibracyjne dla tlenku węgla i wodoru

2.5.2. Sporządzenie krzywej kalibracyjnej dla etanu etylenu i dwutlenku węgla. Do obiegu gazu nośnego wprowadzić próbki osuszonego etylenu, lub dwutlenku węgla o objętościach 0,005; 0,010; 0,015; 0,020 i 0,025 cm^3 w sposób opisany w 2.5.1 i zanalizować każdą z nich przy maksymalnej czułości aparatu. Po skończonej analizie zmierzyć otrzymane powierzchnie pików. Na papierze milimetrowym sporządzić krzywą kalibracyjną w układzie współrzędnych x/y, w którym y = powierzchnia pików $[\text{cm}^2]$ przy maksymalnej czułości aparatu, x = stężenie gazu wyrażone w procentach objętościowych, uzyskanych z przeliczenia wprowadzonych objętości



Rys 2 Wykres kalibracyjny dla dwutlenku węgla
(również dla etanu i etylenu)

cechowanego gazu w stosunku do objętości $0,25 \text{ cm}^3$, przyjętej za 100 %.

Sporządzony wykres służy do odczytywania zawartości procentowej zarówno etylenu, jak etanu i dwutlenku węgla w gazie.

Przykładowy wykres kalibracyjny dla dwutlenku węgla przedstawiono na rys.2.

2.5.3. Sporządzanie krzywej kalibracyjnej dla wodoru.

Zmienić gaz nośny - z wodoru na azot, zgodnie z instrukcją. Do obiegu gazu nośnego wprowadzić przy pomocy mikrostrzykawki lub innego dozownika - próbki osuszonego wodoru o objętościach: $0,02$; $0,04$; $0,06$; $0,08$; $0,10$; $0,12$; $0,14$; i $0,16 \text{ cm}^3$ oraz próbkę $0,25 \text{ cm}^3$ za pomocą pętli i zanalizować każdą z nich w ustabilizowanych warunkach temperaturowych i przy ustalonej czułości aparatu, zgodnie z instrukcją. Zmierzyć wysokości pików. Na papierze milimetrym sporządzić krzywą kalibracyjną dla wodoru w układzie współrzędnych x/y, w którym y oznacza wysokość pików w cm, x - stężenie wodoru wyrażone w procentach objętościowych, uzyskanych z przeliczenia wprowadzanych objętości wodoru w stosunku do objętości $0,25 \text{ cm}^3$ przyjętej za 100 %.

Przykładowy wykres kalibracyjny dla wodoru przedstawiono na rys.1.

2.6. Analiza gazu koksowniczego

2.6.1. Oznaczanie zawartości wodoru. Wylot pipety lub aspiratora z próbką gazu koksowniczego, pobraną w sposób pośredni wg BN=65/0543-01, połączyć poprzez rurkę z bezwodnym nadchloranem magnezowym - z zaworem wpustowym dla próbek gazowych chromatografu i otworzywszy najpierw dolny, potem górny kurek pipety przepłukać pętlę pomiarową o pojemności $0,25 \text{ cm}^3$ badanym gazem pod niewielkim nadciśnieniem z prędkością $50-80 \text{ cm}^3/\text{min}$ /w przypadku pobierania próbki gazu z pipety należy posługiwać się butlą poziomą z solanką w celu wypchnięcia gazu/. Do przepłukania pętli wystarcza

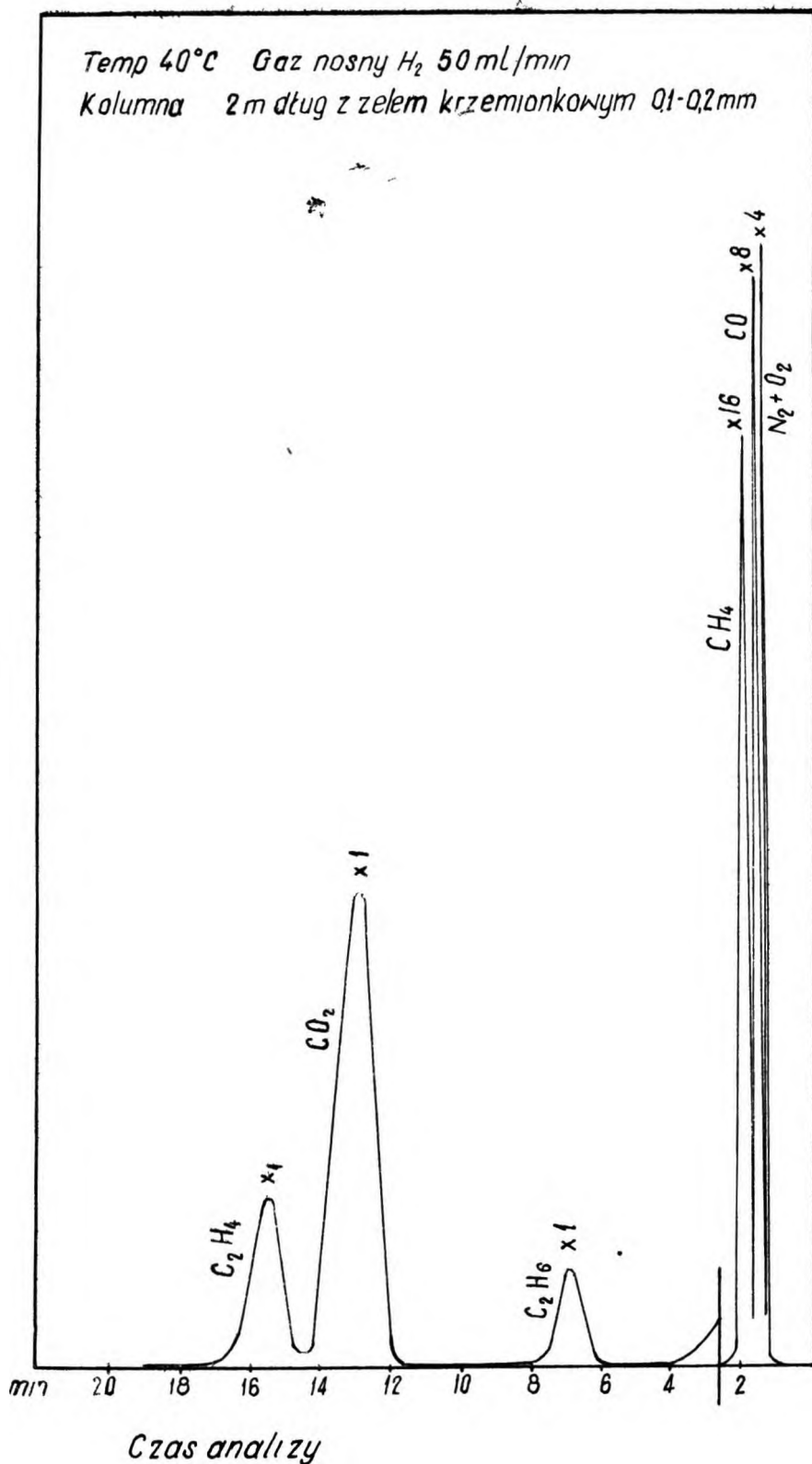
w zasadzie około 50 cm^3 gazu, jednak w przypadku świeżego napełnienia rurki osuszającej należy przepuścić gazu więcej - około 500 cm^3 . Następnie próbkę gazu zawartą w pętli wprowadzić w obieg gazu nośnego /azotu/ i zanalizować. Uzyskany na chromatogramie pierwszy pik wykaze wodór zawarty w próbce badanego gazu o objętości $0,25 \text{ cm}^3$.

2.6.2. Zmiana gazu nośnego. Wyłączyć napięcie detektora aparatu. Zamiast gazu nośnego azotu - włączyć w obieg wodór, stosując prędkość przepływu $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Włączyć napięcie detektora. Ustalić parametry zgodnie z 2.4.3. Sprawdzić, czy próbka $0,25 \text{ cm}^3$ osuszonego nadchloranem magnezowym powietrza wprowadzona do obiegu gazu nośnego daje pik o wysokości zgodnie z wysokością piku wykreślonego wg 2.5.1. W razie potrzeby doregulować napięcie detektora tak, aby uzyskać pożądaną wysokość piku.

2.6.3. Oznaczanie mieszaniny tlenu i azotu oraz tlenku węgla, metanu, etanu, dwutlenku węgla i etylenu. Pętlę pomiarową o pojemności $0,25 \text{ cm}^3$ przepłukać badanym gazem koksowniczym w sposób opisany w 2.6.1. Następnie przez przełączenie zaworu wprowadzić badany gaz koksowniczy z pętli pomiarowej do obiegu gazu nośnego /wodoru/ i zanalizować próbkę przy ustalonych dla poszczególnych składników czułościach, przyjętych przy kalibrowaniu próbek wzorcowych kolejno wg 2.5.1 i wg 2.5.2. Uzyskany chromatogram wykazuje piki odpowiadające poszczególnym składnikom gazu koksowniczego w kolejności następującej: mieszaniny tlenu i azotu, tlenku węgla, metanu, etanu, dwutlenku węgla i etylenu.

Przykład chromatogramu gazu koksowniczego ilustruje rys. 3.

2.6.4. Obliczanie wyników. Na chromatogramach otrzymanych wg 2.6.1 i 2.6.3 zmierzyć wysokości pików: wodoru, mieszaniny tlenu i azotu, tlenku węgla i metanu,



Rys 3 Chromatogram gazu koksowniczego na zelu krzemionkowym

po czym^z krzywych kalibracyjnych wykonanych wg 2.5.3 dla wodoru i wg 2.5.1 dla pozostałych wyżej wymienionych gazów odczytać odpowiadające tym wysokościom procentowe zawartości tychże gazów. Zmierzyć powierzchnię pików otrzymanych dla etanu, dwutlenku węgla i etylenu na chromatogramie wg 2.6.3 i z krzywej kalibracyjnej otrzymanej wg 2.5.2 odczytać odpowiadające tym powierzchniom procentowe zawartości wymienionych gazów.

Odczytane wartości stanowią udziały procentowe poszczególnych składników gazu koksowniczego.

2.6.5. Dopuszczalne różnice między wynikami. Wysokości pików tego samego składnika nie powinny się różnić więcej niż ± 1 mm. Powierzchnie pików tego samego składnika nie powinny się różnić więcej niż $\pm 0,1 \text{ cm}^2$ dla dwutlenku węgla, a $\pm 0,05 \text{ cm}^2$ dla etanu i etylenu.

2.6.6. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch oznaczeń wykonanych w tym samym laboratorium, spełniających wymagania 2.6.5.

K O N I E C

Be/262

ICHPW, BOINTE, zam.155/70, nakład 100 egz.